

**ORGANIC POLYMER FORMED PRODUCTS CONTAINING INORGANIC FILLER**

**Patent number:** JP60084364  
**Publication date:** 1985-05-13  
**Inventor:** PIITAA JIYOOJI OZUBOON; DEZUMONDO  
 UIRUFURIIDO JIYON OZ; BARI JIYON TOOPU  
**Applicant:** ICI LTD  
**Classification:**  
 - **international:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;  
 C08L63/10; C08F2/44; C08G2/00; C08G65/00;  
 C08L33/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08F2/44; C08K9/04;  
 C08L101/00  
 - **european:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;  
 C08L63/10  
**Application number:** JP19840129390 19840625  
**Priority number(s):** GB19740023751 19740529

**Also published as:**

NL7506347 (A)  
 LU72589 (A)  
 JP51005383 (A)  
 GB1493393 (A)  
 FR2273040 (A1)

more &gt;&gt;

Report a data error here

Abstract not available for JP60084364

Abstract of corresponding document: **GB1493393**

The mixture contains an organic liquid which is polymerisable to form a solid polymer and whose viscosity at the moulding or forming temperature of the mixture is not more than 5 Pa.s. Dispersed in this liquid by means of a polymeric dispersant are finely divided particles of at least one inorganic filler in a proportion of at least 20 % by volume, if desired up to 90 % by volume, based on the total volume of the mixture. The dispersant keeps the filler particles in the polymerisable liquid in the state of a stable, deflocculated dispersion. The dispersant has in the molecule at least one chain-like component which is solvated by the polymerisable liquid and additionally contains at least one grouping which is capable of association with and attachment to the filler particles. The mixture is prepared by dispersing the particulate inorganic filler in the polymerisable organic liquid in the presence of the polymeric dispersant. Owing to the low viscosity of the mixture, it can be made into complicated shapes simply by casting and then be cured to form corresponding shaped articles composed of a composite multicomponent material in which the particulate inorganic filler is dispersed as a reinforcing material in an organic polymer matrix. Mouldings constructed in this way are obtainable in a simple manner and exhibit improved mechanical properties.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-84364

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月13日

C 08 L 101/00

C 08 F 2/44

C 08 K 9/04

CAL

7102-4J

6681-4J

審査請求 有

発明の数 1 (全44頁)

⑭ 発明の名称 無機充填剤を含む有機重合体成形物品

⑮ 特 願 昭59-129399

⑯ 出 願 昭50(1975)5月29日

⑰ 特 願 昭50-63574の分割

優先権主張 ⑱ 1974年5月29日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 23751

㉑ 発 明 者 ピーター・ジョージ・ イギリス国、バツキンガムシャー、バーン・エンド、コレ  
オズボーン ス・エンド、リバーサイド、5

㉒ 出 願 人 イムペリアル・ケミカル イギリス国、ロンドン市、エス、ダブリュ、1、ミルバン  
ル・インダストリイ ク、イムペリアル・ケミカル・ハウス  
ス・リミテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無機充填剤を含む有機重合体成形物品

2. 特許請求の範囲

1. 重合すると固体重合体を生成し得て且つ本組成物を成形する際の温度では50ポイズ以下の粘度を示す重合性の有機液体(A)と、この有機液体中に分散された断断弾性率が5GN/m<sup>2</sup>以上の少くとも一つの無機充填剤の微細粒子(B)と、重合体状分散剤(C)とから成る組成物であつて、無機充填剤の微細粒子(B)は本組成物全体のうちの35%~90%(容積)の量を占め、該組成物中に存在する無機充填剤微細粒子のすべて又は実質的すべての最大粒径が100ミクロンを越えることがなく、該粒子の個数で算えて粒子の少くとも95%が10ミクロン以下の粒度をもち、しかも該粒子の表面積が30ml/cc乃至1ml/ccの範囲にあるものであり；更に重合体状分散剤(C)は重合性の有機液体(A)により溶媒和されて該有機液体に可溶性である分子重量500以上の鎖状成分の少くとも一つ(I)と、

無機充填剤微細粒子(B)の表面に吸着される又は化学的に結合される基又は成分の少くとも一つ(II)とを分子中に含有する重合体状物質であり、さらにこの重合体状分散剤(C)は、分散された無機充填剤微細粒子(B)の粒子総表面積に基づいて少くとも0.01g/m<sup>2</sup>の量で配合されており、充填剤微細粒子(B)が重合性有機液体(A)中で安定な非凝着状態に保持されてある分散安定性の良い分散液状で高含量の無機充填剤微細粒子を含む流動性の組成物を重合、硬化して作られた成形物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は無機充填剤微細粒子を重合性の有機液体状単量体に配合して多量に含みながらも分散安定性が良く且つ流動性をもつ分散液状で硬化性の組成物を重合、硬化してなる成形特性の優れた成形物品に関する。本発明の成形物品は、原料組成物を成形型の中で重合、硬化させることによつて、固さ(stiffness)と強度と強靱性(toughness)とを兼ね具えて且つ良好な耐摩耗性及び耐火性の如き他の有用な性質を有すると共に、表面に亀裂の

ない複合材料の成形物品となるものである。更に詳しく言うと、本発明は、少くとも一種の無機充填剤物質の粒子を重合性の有機液体、すなわち液状の有機単量体の中に重合体状分散剤の存在下に安定に高濃度で分散させてなる流動性のある重合、硬化できる有機単量体組成物を、成形、重合、硬化することにより、有機重合体を成形物品のマトリックス(matrix, 母材)として含み、またそのマトリックス中に分散、結合されて強化剤として作用する無機充填剤粒子を含む多成分系の複合材料成形物品に關する。

従来、有機重合体の価格を低下するために又は重合体の成形品の固さを増すために、あるいはこれら両方の目的から、重合体に非繊維状の充填剤粒子を配合して重合体を増量(extend)することは公知である。しかしながら、かかる充填剤を重合体と単に混合するだけでは極めて弱くかつ脆い成形製品が得られるのが普通である。最近、重合体マトリックスと充填剤粒子との間に強力な結合が得られるようにするならば、強度が向上した複

合材料成形品が得られることが実証された。

更に、有機重合体の成形品の強化及び改質を計るために無機充填剤微細粒子を多量に配合することは従来望まれていたことである。然しながら、従来一般には、液体の中に固体粒子状物質を分散させてなる混合物(スラリー)の(見かけ)粘度は、混合物中で固体粒子状物質の総体積が占める割合、即ち容積について見る濃度(固体容積濃度; volume concentration)が低い間は少ししか増大しないけれども、或る程度の高い濃度になると急激に増大しはじめ、そして、ほぼ20~25% (容積)に達する時には粘度は測定できない高さになるから、そのような混合物に流動性をもたせる必要がある限りは固体粒子状物質の配合量に限度、すなわち限界濃度があると信じられていた。本発明以前には、従来このように信じられていたことは「スラリー輸送システム実用化技術資料集」91~103頁、スラリー輸送研究会資料編集委員会編(日本技術経済センター、昭和49年10月7日発行)に図表データ(91~99頁)で明

らかにされている。この文献によると、固体粒子が球形でない限り、液体中に固体粒子の懸濁するスラリー状混合物の見かけ粘度は固体容積濃度が低い範囲では粘度増加率が小さいが、該濃度が更に高くなると急激に増大して粒子の種類、大きさ、形状等による目安として23~25%になると、測定不能になることが示されている。そのような限界濃度以上に高い容積の粒子を含む粘度測定不能の混合物は成形に必要な流動性を十分にもたない固いペースト状であるから、これを、高い成形圧力を必要としないような注型法等の成形方法では成形品にすることができない。

従つて、液状の有機単量体中に無機充填剤粒子を配合した混合物を重合、成形する従来の方法においては、流動性を保有するために、配合される無機充填剤粒子の固体容積濃度は上記の限界濃度より概して低く、又は低圧成形法では遙るかに低く抑えられた分散液を重合、成形するに止つていた。例えば、特開昭48-68683号公報には、固体微細粒子の分散を改良する技術として、可溶

性ポリマーの増粘効果によつて分散を維持された無機充填剤微細粒子の存在下にビニル系単量体という特定の有機単量体を重合することによつて、生成したビニル重合体に無機充填剤を配合されて固さが増強されたビニル重合体複合材料の成形品を製造することが提案されているが、配合される無機充填剤とビニル系単量体との親和性の強弱に応じて、使用される無機充填剤の種類が限られること且つ無機充填剤と単量体との混合物が均一な分散を示し、しかも流動性の優れている必要があること、等の問題から、無機充填剤の配合量に限度があり、その配合量の上限は単量体と充填剤との混合物全体の重量に基づいて30%未満(充填剤の比重に応じて変るけれども、固体容積濃度に換算すると、ほぼ15%未満)とされている。しかも、特開昭48-68683号公報の方法においては、ビニル系単量体に無機充填剤微細粒子を配合した分散液を作り、これを塊状重合して熱可塑性樹脂を製造するに當つて、分散が均一で流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物を製造する目的で、

無機充填剤の種類をその吸油量を基準に選定し、しかも無機充填剤の配合量を重量で30%未満以下に制限し、また、ビニル系単量体中に撹拌により、機械的に一旦分散させた無機充填剤が再び沈降しないよう計るために増粘剤として作用する可溶性ビニル重合体をビニル系単量体中に溶解させて置き、しかも撹拌時に塊状重合又は撹拌下に塊状重合させる技法を採用しているけれども、この際に、充填剤粒子の濃度が重量で30%以上(充填剤粒子の比重の関係からほぼ1/5容積%以上に相当する)になるならば、重合操作が不可能になることが前記公開公報に記載されており、これはこの技術上、限界濃度の目安である23-25%(容積)よりはるかに低い濃度であつて十分な流動性を与えるために吸油量よりはるかに多くの単量体(液体)を添加する範囲の技術であることがわかる。

更に、本発明者が実験的に確めたところによれば、一般の液体状の有機単量体と無機充填剤微細粒子との混合物は、その充填剤の固体容積濃度が

約30%(容積)程度になると粘度が測定不能なほど高くなり成形に必要な流動性に極めて乏しい組成物しか得られず、約50%(容積)になると十分に粒子をぬらすことができず、ママ粉の残る固いペースト様の組成物しか得られず、通常の成形には不向きと考えられた。

本発明者らは、無機充填剤微細粒子を用いて、これを重合体マトリックス中に前記の限界濃度附近で又はこれより高い固体粒子容積濃度で均一に分散させて、従来の複合材料に比べて、固さ、強度、強靱性及びその他の性質が改善された用途の大きい複合材料を得る目的で総合的に研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、液体状の有機単量体とこれに固体容積濃度30%(容積)以上の量で配合された無機充填剤微細粒子との混合物が流動性に極めて乏しい固いペースト様又はママ粉を含む固いペースト様であるにも関わらず、液体状の有機単量体と30%(容積)以上の固体容積濃度の無機充填剤微細粒子と或る所要量の重合体状分散剤との混合物は、その混合物全体が流動性

のある均一な分散液となり得て慣用の成形法で成形できること、その分散液状の混合物中で充填剤粒子が安定に分散され得ること、さらにかゝる重合体状分散剤を含む重合体の有機単量体液体と高い固体容積濃度の充填剤粒子との混合物が流動性の良い成形用組成物として使用できることを認め、またかかる組成物を成形、重合、硬化することにより前述の如き優れた諸性質の複合材料成形物品を該組成物から直接に形成できることを知見した。

換言すれば、本発明者らは、広汎な研究の結果、無機充填剤微細粒子を含む該充填剤と有機単量体液体との混合物では、混合物の粘度測定を可能にする程度の流動性を混合物にもたせるためには、配合される無機充填剤粒子の固体容積濃度に上限がある、すなわち限界濃度があるけれども、この充填剤の限界濃度を上昇させ得る手段として、重合体状分散剤の配合が有効であることを発見したのである。

而かも、本発明は、重合体状分散剤の使用による問題解決手段によつて、極めて高い無機充填剤

含量をもちながらも、容易に成型、重合して優れた表面仕上げ特性の成形物品を形成できる流動性の重合、硬化性の成形用組成物を提供し、これから製造される成形品を求める産業上の要求を満たすものである。また、本発明で得られた成形物品は、体積の点で見ても無機充填剤含量が高いので、成形物品のマトリックスをなす有機重合体よりもむしろ無機充填剤の物質の性質を呈することができ、従つて例えば引張り強度、耐炎性、等の諸性質が顕著に向上されている。

更に、一般に、重合、成形すべき重合性有機単量体液体の中に容積的に多量の無機充填剤粒子を分散させて成る成形用組成物として作る際には、流動性をもつ必要があること以外にも、下記の如き幾つかの問題点がある。即ち、無機充填剤が安定に分散されて凝集(フロキュレーション)を防止されている分散物として良好な分散を混合物内で保持できない限りは、その無機充填剤粒子を含む混合物は成形用組成物としては有用でないという問題がある。すなわち、そのような分散液状混

合物を最初に調製した時と、その後分散液状混合物を成形品に加工する時との間において、分散された充填剤粒子は非可逆的に互に凝集し合うことを防止されなければならない。万一、充填剤粒子が凝集防止されてなければ、それから得られる成形品中で充填剤粒子が均々に凝集し固まって存在して終い、その充填剤配合の上の所期の作用を果さず、また成形品も不均一な構造をもつなどの欠点がある。

そして、無機充填剤微細粒子の多量性を重合性の有機単量体液体に分散させた成形用組成物では、高い固体容積濃度の無機充填剤微細粒子が分散液中に存在するから、充填剤粒子の総表面積は非常に大きくなる。それら充填剤粒子のすべてを分散液中に親密に分散保持するためには充填剤粒子の全体の大きい表面が有機液体で十分に濡れていなければならない、しかも分散液を成形し且つ重合、硬化(キュアリング)する段階の全体にわたって、充填剤粒子は十分良好な分散を保つよう安定されなければならない問題がある。分散液中で充填剤粒子

がブラウン運動などで衝突し合う時に接触した充填剤粒子同志が凝集することを防止させないならば、充填剤粒子の凝集、偏析が起きて終り。このように分散液中で充填剤粒子が互に分離している状態即ち非凝集状態は、その分散液を成形型内で硬化完了まで保持し続けなければならない。特に、そのような分散液を直ちに成形品に成形しないで成形用組成物のまゝ販売すべき場合には、その分散液を長期間貯蔵した後にも混和な攪拌により容易に均一な分散液を再現できるように充填剤粒子は安定化された非凝集の分散状態を保たねばならない。すなわち、充填剤粒子が分散液の有機液体に比べて高い比重をもつことに起因して沈降することがあつても、混和な攪拌により容易に均一に再分散するように充填剤粒子が凝集を防止された状態を保たねばならない問題がある。この場合、成形用組成物の流動性が低いと、混和な攪拌で粒子の再分散を行うことができず、また成形操作が困難になり、成形品の表面仕上りも良くない。

別の問題点としては、そのような分散液を実際

に重合、硬化させている操作中に充填剤粒子が有意な程度に凝集又は偏析を起すと、重合中の分散液内部で、単量体に富む領域が生じ、これから得られた成形品は各部が不均質になり、各部に不均一な収縮が起り、その結果、成形品に亀裂が生ずるようになる。分散液を作る時の温度と、分散液を重合して成形品に加工する時の温度は互に異なり、分散液は広範囲の温度差を受けるから、不均質な部分が重合又は硬化中に生ずることは避けねばならず、このためにも、分散液の成形加工の過程全体にわたって充填剤粒子は均一な分散状態を保たねばならない。前述したような問題点は、分散液中に容赦的に多量の充填剤粒子を配合した時には、充填剤粒子同志が互に接触する確率が急激に増大するから、充填剤含量の増加につれて解決が増々困難になる。

本発明は、相対的に高い固体容積濃度の無機充填剤微細粒子を重合性の有機単量体液体に分散してなる成形用組成物の場合でも、後述する重合体状分散剤を使用することによつて、前記のいろいろな問

題点を解決することに成功したのである。本発明により重合体状分散剤を用いた成形用組成物から作られた本発明の成形品の物理的及び機械的諸性質は相當に改善されており、その固さ、強度及び強靱性が著るしく向上してばかりでなく、成形品の表面は成形品のマトリックス(母組織)を成す有機重合体の性質よりもむしろ充填剤の物質自体の特性を著るしく帯びようになる。すなわち、耐引抜き強度及び耐炎性のような性質が相當に増強される。このような性質は、低い固体容積濃度の充填剤粒子を重合性の有機単量体液体に分散して成る成形用組成物から作られた成形品では得られない。後者の成形品の表面は、成形品のマトリックスをなす重合体の表面と實際上同様な性質しか持たないからである。

従つて、第一の本発明においては、重合すると固体重合体を生成し得て且つ本組成物を成形する際の温度では、 $50^{\circ}\text{C}$ 以下の粘度を示す重合性の有機液体(A)と、この有機液体中に分散された剪断弾性率が $50\text{N/m}^2$ 以上の少くとも一つの無機充

填剤の微細粒子(B)と、重合体状分散剤(C)とから成る組成物であつて、無機充填剤の微細粒子(B)は本組成物全体のうちの35%~70%(容量)の量を占め、該組成物中に存在する無機充填剤微細粒子のすべて又は実質的すべての最大粒度が100ミクロンを超えることがなく、該粒子の個数で算えて粒子の少くとも95%が10ミクロン以下の粒度をもち、しかも該粒子の表面積が30ml/cc乃至1ml/ccの範囲にあるものであり；更に重合体状分散剤(C)は重合性の有機液体(A)により溶媒和されて該有機液体に可溶性である分子量500以上の鎖状成分の少くとも一つ(I)と、無機充填剤微細粒子(B)の表面に吸着される又は化学的に結合される基又は成分の少くとも一つ(II)とを分子中に含有する重合体状物質であり、さらにこの重合体状分散剤(C)は、分散された無機充填剤微細粒子(B)の粒子総表面積に基づいて少くとも0.01g/mlの量で配合されており、充填剤微細粒子(B)が重合性有機液体(A)中で安定な非凝集状態に保持されてある分散安定性の良い分散液状で高含量の無機充填剤微

細粒子を含む流動性の成形用組成物を重合、硬化してなる成形物品要旨とするものである。

本発明で用いられる重合体状分散剤(C)は、その分散剤の各個の分子が相異なる2つの部分を有するもの、すなわち分子量500以上の鎖状成分(I)と、この鎖状成分に結合している別種の成分又は基(II)とから構成された1個の両親媒性(amphiphatic)の分子よりなる物質であることを特色としている。しかも、重合体状分散剤の鎖状成分(I)の部分は、重合性の有機液体(A)によつて溶媒和されて該有機液体に可溶性でなければならず、他方、重合体状分散剤の第2の成分又は基(II)の部分は無機充填剤微細粒子の存在下では充填剤粒子表面に優先的に吸着又は化学的結合するようになる。従つて、重合体状分散剤の後者の成分又は基(II)を介して、充填剤粒子の表面には、重合体状分散剤分子が集つて付着、保留し、しかも溶媒和された可溶性鎖状成分(I)は外方に有機液体中に延びて伸延しているものと推定される。これによつて、重合体状分散剤は無機充填剤粒子が互に接近した際に相

互に接触、凝集することを防ぐ作用を奏すると考えられる。この際、有機液体に可溶性である方の重合体状分散剤の鎖状成分(I)は、その所期の作用を果たすには分子量500以上をもたねばならないのである。

上記の重合体状分散剤(C)の鎖状成分(I)とは別に、充填剤表面に吸着又は化学的結合される方の重合体状分散剤の成分又は基(II)は、この成分又は基(II)が充填剤表面に吸着又は結合する程度は、分散液の調製段階並びに成形、硬化段階にわたつて、無機充填剤が均一に分散されたまゝで凝集防止されるのに十分に強くなければならない。

なお、前述からも明らかなように、本発明で用いる重合体状分散剤(C)は、高い固体容積濃度の無機充填剤と有機単量体液体とからなる組成物の流動性を顕著に向上させるばかりでなく、その他の顕著な作用効果も奏するのである。即ち、重合体状分散剤(C)は、高い固体容積濃度の成形用組成物を攪拌をしなくとも、充填剤粒子の沈降を起さずに成形型中で重合できるようにさせるものであり、

このことに基づいて、この組成物から得られた本発明の成形品は亀裂を生じない利点がある。仮りに、無機充填剤が組成物の重合成形過程中に沈降を起した場合には、成形型内で重合中の原料に充填剤含量の相異なる部分領域を生じ、重合後には収縮率が異なるので亀裂が発生するようになる。更に、本発明の成形品の製造用の組成物は長期貯蔵時には多少の沈降を起すけれども、輸送中に長期間ドラム中に貯蔵した際には、ドラムを単に回転させるだけで均一な分散液の状態を復元できるのである。これは、重合体状分散剤(C)によつて、充填剤粒子が安定な非凝集状態に維持されることに由つて可能になつているのである。従つて、本発明で用いる重合体状分散剤は、成形用組成物に高い流動性を与えると共に、高い固体容積濃度の無機充填剤粒子を安定な非凝集状態に維持する働きを果し、しかも組成物を重合すると、成形物品内の全体にわたつて実質的に均一に充填剤を分散させて望ましい物理的諸性質を成形物品に附与するのである。

本発明において成分(a)として使用される“重合性有機液体”とは、下記の群(a), (b), (c)から選んだ物質の一つを指す。

(a) 重合により、重合体鎖中の反復単位が炭素-炭素結合、あるいは酸素、窒素又は珪素の如き異原子が介在した炭素-炭素結合により結合されている固体重合体を生成させ得る液状単量体又は二種以上の単量体の液状混合物。

この単量体の重合は遊離される副生成物を生成させず起ることが好ましい。換言すれば、好ましい単量体は結合転位反応により重合するものである。かかる重合反応は次の型のものであり得る：

(i) ビニル、ビニリデン又は他の同様な不飽和単量体を過酸化物又はアゾ化合物の如き慣用のフリーラジカル開始剤あるいは慣用の陽イオン又は陰イオン開始剤の存在下に付加重合させる反応；

(ii) 陽イオン又は陰イオン開始剤を用いて開環性環状単量体を付加重合させる反応；

ポネートの如きアリル・エーテル類及びエステル類；並びにアクリロニトリル、メタクリロトリル、即ちビニルの如きビニルエステル類、ビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン及びビニルピロリドン等の他の単量体である。

前記の群(b)の反応に好ましい液状単量体の例は、環状エーテル、特にグリシジル・エーテル、例えばアルキル-及びアリール・グリシジル・エーテルの如きエポキシド並びに“Hardura”B（これはエピクロルヒドリンと“Veratlic”酸（登録商標）として知られる炭素数7〜11個の分岐鎖α-ノカルボン酸の混合物との反応生成物である）、（登録商標）の如きグリシジル・エステルである。他の例はトリオキサンの如きホルマール； $\beta$ -プロピオラクトン及び $\epsilon$ -カプロラクトンの如きラクトン類及び環状エステル； $\epsilon$ -カプロラクトム、ラウリル・ラクタム及びピロリドンの如きラクタム及び環状アミド；オクタメチル・シクロテトラシロキサンの如き環状シロキサン等である。

好ましい群の液状単量体の更に別の例は、前記

の如き所望ならば慣用触媒の存在下に結合転位型重合をさせる反応。

前記の群(i)の反応に好ましい液状単量体の例は、アクリル酸及びメタクリル酸と炭素数1〜10個の脂肪族、脂環族又は芳香族アルコールとのエステル；例えばメチル・メタクリレート、エチル・メタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチル・メタクリレート、エチル・アクリレート、ブチル・アクリレート、 $\gamma$ -エチル・ヘキシル・アクリレート、エチレングリコール・ジメタクリレート、トリメチロール・プロパン・トリメタクリレート、ヒドロキシプロピル・メタクリレート、ヒドロキシエチル・アクリレート、ジメチルアミノエチル・メタクリレート及びジエチルアミノエチル・メタクリレートの如きエチレン性不飽和単量体；スチレン、ビニルトルエン及びジビニルベンゼンの如きビニル芳香族化合物、並びにこれらの化合物とクロロフェニルマレイミド及びモノブチル・マレエートの如きマレイン酸又はフマル酸誘導体との混合物；アリルジグリコール・ジカー

の環状の反応により重合する下記の組合せの共反応剤である；ポリアミンとポリイソシアネート、ポリオールとポリイソシアネート及びポリカルボン酸（又はその無水物）とポリエポキシド。適当なポリアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレン・ジアミン、デカメチレン・ジアミン、ジエチレン・トリアミン、ピペラジン、 $m$ -及び $p$ -キシリレンジアミン、 $m$ -及び $p$ -フェニレンジアミン等である。適当なポリオールはエチレングリコール、ジエチレン・グリコール、トリメチレンジグリコール、テトラメチレン・グリコール、ヘキサメチレン・グリコール、テトラメチル・エチレン・グリコール、ネオペンチルグリコールトリメチロール・プロパン、グリセリン、1,2,4-ヘキサントリオール、1,3-及び1,4-シクロヘキサン・ジオール、 $p$ -キシリレン・グリコール等である。適当なポリイソシアネートはヘキサメチレン・ジイソシアネート、4,4'-及び4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト・ジフェニル・メタン等である。適

当なポリカルボン酸又はその無水物はコハク酸、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ノ、 $\gamma$ -及びノ、 $\omega$ -シクロヘキサン・ジカルボン酸等である。適当なポリエポキシドはノ、 $\epsilon$ -ブタンジオール、グリセリン、レゾルシン及びビスフェノールAのグリシジルエーテル；ビス- $\gamma$ 、 $\gamma$ -エポキシ・シクロペンテル・エーテル等である。

(b) 予め形成された少くとも一種の重合体と、重合により固体重合体生成物を与え得る少くとも一種の単量体との混合物。

この単量体は前記の(a)で記載したものと同一であり得るが、この場合も結合転位型の重合を受けるものが好ましい。この場合に使用される予め形成された重合体（以下、単に予備形成重合体ということもある）は単量体成分中の溶解又は分散したものであることができ、またその重合体は前記の単量体成分の重合により生成される重合体と同じでも異なるものでもよい。予め形成重合体は

単量体成分中に可溶である場合、その重合体は単量体の重合により生成される重合体と混和性でも不混和性でもよい。また、その重合体は単量体によるグラフト化を受けるものでもよい。

使用される予備形成重合体は任意の重合方式により生成でき、この目的にはその重合中に副生成物が形成されるか否かは重要でない。例えば、重合体は溶解物又は溶液中の重合、懸濁重合あるいは水性又は非水性分散重合により生成させ、慣用法により単離できる。予備形成重合体を重合性液体中にこれに不溶性の分散コロイド粒子の形で存在させようとする場合には、これら粒子は塊状重合体を所要の粒径に粉砕することによつて形成できるが、水性又は非水性分散重合法を用いることによつて直接に形成するのが便利である。水性分散重合法は公知文献に詳細に説明されており、非水性重合法も例えば英特許第141005号、第105214号、第1111397号、第1123611号、第1143404号及び第1131614号明細書に記載されている。

本組成物中の重合性有機液体の単量体成分の硬化により形成される重合体に対して不混和性である予備形成重合体を使用することによつて、最終の成形品の重合体マトリックスそれ自体が本成形用組成物の重合硬化中に形成された重合体からなる連続相成分と、この連続相中に分散された予備形成重合体の粒子からなる分散相成分とを通常有する改質された複合相である複合材が最終的に得られる。かくして、例えば脆い重合体マトリックス中に予備形成のゴム質重合体の粒子を分散、配合することにより改質できる。別法として、ゴム質重合体を最初に単量体中に溶解して存在させて、重合が進行するにつれて相分離せしめることもできる。更に別法として、重合体の各相の間の界面に強いイオン結合力が現れるようにすることもできる。かかる技法は重合体分散液及び複合材の分野において周知である。

本発明の組成物で重合性有機液体として適当に使用される重合体と単量体との混合物の例には次のものがある：

(1) (i) 不飽和ポリエステル、ビニルモノマー又はビニリデン末端端ウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の如きアミノプラスチックのヒドロキシアルキル・アクリル酸又はメタクリル酸エステル付加物及びエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物の如き反応性重合体を少くとも一種のエチレン性不飽和単量体中に溶解させたシロップ；ならびに(ii)  $\alpha$ 、 $\omega$ -ヒドロキシ・ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエンの如きポリヒドロキシ重合体とポリイソシアネートとの混合物；ならびに(iii) エポキシ化ポリブタジエン及びノボラックの如きポリエポキシド含有重合体又はエピクロルヒドリン及びビスフェノールAのオリゴマー状グリシジル・エーテルとポリアミン又は無水物との混合物；

(2) 単量体中に溶解された非反応重合体のシロップ；重合硬化時に形成される重合体が予備形成重合体と混和性であるものには、ポリ(メチルメタクリレート)/メチルメタクリレート及びポリ(メ、 $\epsilon$ -ジメチルフエニレンオキシド)/ステ



レンがある。これら二種の重合体が不混和性であるものはポリイソブレン/アクリロニトリル、ポリ(ブテルアクリレート)/メチルメタクリレート；及びセルロース・アセテート・ブテラート/メチルメタクリレートを包含する；

(3) 重合体を溶解しない単量体中に分散させた重合体の分散液、例えばメチルメタクリレート単量体中に分散された架橋結合ポリ(メチルメタクリレート)による包封ポリブタジエン・ミクロゲル；メチルメタクリレート又はブテルアクリレート中に分散されたポリアクリロニトリル；アクリロニトリル中に分散された架橋結合ポリ(ブテルアクリレート)；及びメチルメタクリレート中に分散されたポリ塩化ビニル。

(c) 既知のいずれかの重合機構により、好ましくは前記(a)に記載の結合転位機構により完全に重合し得るけれども単に部分的にのみ重合された物質、即ちプレポリマー。かかるプレポリマーは、モノ不飽和ポリブタジエン及びビニル末端ポリエステルの如き低分子量不飽和オリゴマー；エポキ

シ化ノボラック及びポリブタジエンの如きポリエポキシド；及び段階的な重合を受け得る物質を部分的に重合反応して得られるプレポリマー、即ち単量体から重合体への高圧の転化を受けると初めて高分子生成物を生ずるようなプレポリマーを包含する。これらの物質の例には、前記の(3)の反応により重合する前記(a)に記載の共反応剤の組合せがある。

本発明組成物における重合性液体(A)は前記の(a)、(b)又は(c)のいずれにせよ、重合時に結晶性重合体又は非晶質重合体を生成させるようなものであり、後者の場合に重合体は無定形又はゴム質の重合体、即ちそれぞれ環境温度以上又は以下であるガラス転移温度を有し得る物質である。これら重合体中には、これらと慣用的に併用される非反応性可増粘剤を配合し得る。

重合性有機液体(A)が本発明の組成物を成形する際の温度で50ポイズ以下の粘度を有すると定義するに当つて、この温度は液体の粘度が本発明の硬化性組成物から複合材成形品を形成するための

實際上重要な因子となるような温度である事実を考慮に入れているのである。この成形時の温度における粘度が高すぎると、組成物を成形できる容易さが低下する。しかしながら、成形を常温より高い温度で行う場合には、粘度は温度の上昇と共に通常低下するので、有機液体(A)の単量体は室温では50ポイズより高い粘度を有してもよい。組成物の成形及び硬化をそれぞれ行う温度は必ずしも同一とする必要はない。

重合性有機液体(A)の粘度は成形温度で10ポイズ以下、なるべく1ポイズ以下であることが好ましい。

重合性有機液体(A)中に安定に分散される粒状無機充填剤(B)は高い剪断弾性率、即ち5GN/m<sup>2</sup>以上、好ましくは10GN/m<sup>2</sup>以上の剪断弾性率をもつ固体物質であることを特色とする。若しくは、適当な充填剤固体物質は100より大きいヌープ(Knoop)硬度をもつ物質として定義することもできる。適当な無機充填剤固体物質の例はアルミナ、石英、クリストバル石及びトリジマイトの如

きシリカ系物質、カオリン及びその煅焼生成物、螢石、カイアナイト、かんらん石、辰石岩、閃長石、シリマナイト、ジルコン、珪灰石、絹灰石、緑石、方解石、菱苦土鉱、重晶石、石膏及び他の金属硫酸塩、アルミン酸塩類、アルミノ硫酸塩、磷酸塩、硫酸塩、炭酸塩、硫化物、炭化物及び炭化物の如き種々の鉱物；錳鉄、亜鉛合金、アルミニウム、青銅及び銅の如き脆性でも延性でもよい金属；並びにガラス、陶磁器、スラグ及びコークスの如き炭素系物質等の人工物質である。

本発明で用いる無機充填剤粒子が微細であるということは、存在する粒子すべて又は実質的すべての最大粒径が100ミクロンを超えないことであり、かつ粒子の少なくとも95%（個数で算えて）が10ミクロン以下の粒径であることを意味する。好ましくは粒子の個数で算えて99%以上が10ミクロン以下の粒径であり、一般には、かかる10ミクロン以下の粒子の数の割合が100%に近いく、例えば10ミクロン以下の粒子の数の割合が99.99%である場合にきわめて満足

できる結果が得られる。同時に、存在する粒子のすべて又は実質的すべての最大粒径は7.5ミクロン、なるべく5.0ミクロンを超えないことが好ましい。前述の粒径の定義に合致する無機充填剤の微細粒子は、別途、BET窒素吸着法により測定して30~100 $\mu\text{m}^2/\text{cc}$ 、好ましくは20~50 $\mu\text{m}^2/\text{cc}$ の表面積をもつものと定義される。

無機充填剤粒子は粒径分布が広くても狭くてもよく、また前述の粒径範囲内で単一形態(monomodal)又は多形態(polymodal)のものでもよい。充填剤の粒径は粒子の三次元ディメンションのうちの最大寸法についていうものであり、粒子の形は顆粒状から平板状、円筒状、棒状又は楕円状のものまで色々で得る。一般に粒子は平板状又は棒状のものに比して顆粒形状のものが好ましく、その理由は本発明組成物から成形される複合材の固さと本発明組成物の複合材への成形の容易さが顆粒形状によつて最適になるからである。しかしながら、特別の用途には長さとの比又は長さとの厚さとの比が2.5:1以下の粒子、例えばア

スベスト、珪灰石、炭化珪素又は窒化珪素“ホイスカー”、カオリンあるいはアルミニウム又は祖母の板状結晶よりなるある種の粒子を使用できる。

粒子状充填剤は前記物質の一種でよいが、二種以上の混合物からなり得る。充填剤粒子は析出又は微細化によりあるいは塊状物質から慣用の粉砕又は磨砕法により形成できる。これについては後記で詳細に説明する。

充填剤粒子の表面は緩やかに結合された水を少くとも含まないことが好ましく、そのような水の除去は例えば粒子を150℃に加熱することにより達成される。後述のようにシラン界面結合剤を使用する場合の如き場合には、粒子を400℃以上の温度で焼結することが有利である。使用される無機充填剤粒子は脂肪酸又はその塩の如き人為的に導入される低分子量界面活性剤(市販の充填剤は通常これにより処理されていることが多い)で汚染されていないことが重要である。

前記の通り、本発明の組成物は安定に分散された粒子状無機充填剤を35容積%乃至70容積%

の量で含有する。本組成物の硬化により得られる複合材に最も有利な性質を付与させるには、充填剤の好ましい固体容積比は、重合硬化工程で形成される固体重合体の性状によつて若干左右される。固体重合体が非晶質即ちガラス質である場合又は結晶質である場合には、充填剤の好ましい容積比は本組成物の全体に占める35~55容積%、より好ましくは50~55容積%である。後記に詳述される如く低分子量界面活性剤の追加的配合により充填剤粒子が固体重合体マトリックスに強く結合されるようになる場合には、かかる充填剤量でも、未改質の固体重合体の場合に比して、硬化後に得られる複合材の固さ及び強度を、強靱性の顯著な低下なしに、著しく増大させ得る。成形品のマトリックスをなす固体重合体がゴム質でありかつそれに充填剤粒子が強く結合された場合には、充填剤の好ましい容積比は組成物全体に占める35~50%であり、この場合、硬化後の複合材の破断伸度及び引裂強度は未改質の重合体の場合より著しく良好であり、その固さは適度に

増加する。しかしながら、50容積%以上の充填剤容積比でも、ゴム質重合体に懸濁して配合する場合に、橋用の正縁ブロック、機械用の取付ブロック又は密封ガスケットとして応用する際に使用し得る。

本発明の組成物中で使用される重合体状分散剤(I)は先に定義したものであり、重合性有機液体(II)により溶解和されてこの有機液体に可溶性である少くとも500の分子量の少くとも一つの鎖状成分(この成分の部分が独立分子として存在するのであれば重合性有機液体はそれの $\theta$ 溶液より著しく良く溶解和するという意味にかいて)を含む両親媒性物質である。 $\theta$ 溶液の性状は“Polymer Handbook”(Interscience, 1966)及び“Principles of Polymer Chemistry”(フルノー・ワイル(1953))に記載されている。より簡単に言えば、重合性有機液体(II)は該重合体状分散剤(I)の鎖状成分の“良い” $\theta$ 溶液であるといふことができる。更に、この重合体状分散剤(I)は、前記の分子量500以上の鎖状成分(II)の他に、無機充填

周囲の粒子表面に吸着される又は化学的に結合される少くとも1つの原子団(基)又は成分(以下では、単に係留(anchor)基と置くこともある)を分子中に含有するものである。この係留基によつて重合体状分散剤(II)は無機充填剤粒子の表面に付着、係留して重合体状分散剤の分子の多数が充填剤粒子を包囲するようになると推定され、さらに重合体状分散剤の分子量500以上の鎖状成分が有機液体(A)と相溶状態を保っていることによつて、無機充填剤粒子の有機液体内での均一な分散を極めて良く保ち得るのである。

本発明で使用するに適當な重合体状分散剤(II)は次の項に分類でき、それぞれの項の例を後記の図に示す：

(I) 単一の前記の如き係留基(III)を末端にもつ重合性有機液体により溶解され得る単純な重合体又は共重合体鎖。

これら重合体は一般に式  $X_nY$  として表わすことができ、ここでXは単量体単位(必ずしも連鎖全体に亘つて同一でなくてもよい)を示し、nは電

合度であり、Yは特異的な係留基である。この係留基は後記で詳述されるが、例えばカルボキシル基、アミノ基、サルフェート基又はヒドロキシル基であり、これは適当な(共)単量体単位からあるいは重合体鎖の形成の際に存在する連鎖移動剤から誘導され得る。重合体鎖( $X_n$ )は、その部分が鎖立すると、少くとも500、好ましくは1500より大きい分子量をもつものである。

(2) ランダム共重合体をなす一部の単量体単位が充填剤粒子表面に付着する多数の係留基を担持しており且つ共重合体が重合性有機液体により溶解され得るランダム共重合体。

これらランダム共重合体は例えば式  $---X X X Y Y X X X Y---$  により表わすことができ、ここでXはこれから溶解される重合体鎖に重合性有機液体中の可溶性を付与する単量体単位であり、Yは前記(I)項における如き特異的(specific)な係留基を有する単量体単位である。かかるランダム共重合体は好ましくは3000より大きい分子量をもつのがよい。係留基を有する方の単量体

単位はランダム共重合体全体のうちの1~20重量%、好ましくは1.5~15%、より好ましくは1~10%を溶解するのがよい。

(3) 単一又は多重的(multiple)なブロック共重合体：

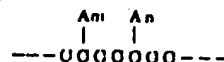
(i) 簡単なAB型のブロック共重合体、ここでAは重合性有機液体により溶解され得る重合体鎖又は共重合体鎖を表わし、Bはかく溶解されずに係留基として作用する重合体鎖を表わす。ブロック部分Aの分子量は500以上、好ましくは1500以上であり、AブロックAとブロックBとの重量比は好ましくは3:1乃至1:3である。

(ii) 多重的なブロック共重合体、例えば式  $A_m B_n A_o B_p---$  で表わされるブロック共重合体。ここでA及びBは前記(i)と同じ意味を有し、m, n, o, pは各ブロック列における重合体鎖の個々の長さを示す。各々のブロックAの分子量は好ましくは1500以上であり、各々のブロックBの分子量は好

ましくは500以上である。ブロックAとブロックBとの重量比は好ましくは(i)の場合と同じである。

(4) グラフト共重合体、これには次の三つの項が挙げられる：

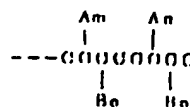
(i) 式



(ii) 式



(iii) 式



ここでAは重合性有機液体により溶解され得る重合体連鎖を表わし、Bはかく溶解されない重合体連鎖を表わし、m, n, o, pは連鎖A及びBの個々の長さを示し、Oは、(i)の項におい

ては重合性液体により溶解和されないが、(iii)及び(iv)の型においては重合性液体により溶解和されてもされずともよい重合体骨格を与える単量体を設け、Dは前記(2)における単量体単位Yと同様の特異的な係留基を有する単量体単位である。

これらのグラフト共重合体においては溶解和し得るA連鎖は最小限500の分子量を有する。(ii)の型におけるA連鎖とO単位の連鎖又は(iii)の型におけるA連鎖とO単位及びU単位の連鎖との重量比は好ましくは $3:1 \sim 1:3$ 、なるべく $1:1$ に近いことが好ましい。(iii)の型におけるD単量体単位はY単位について(2)の場合で前述した割合で存在すべきである。(iv)の型において、B連鎖の分子量は500より大きく、U単位の連鎖が溶解和し得る場合には $(A+O)$ とBとの重量比は $3:1 \sim 3:3$ であるべきであり、一方O単位の連鎖が溶解和し得ない場合には $A:(B+O)$ の重量比が $3:1 \sim 1:3$ であるべきで、かつ $B:U$ の重量比もこの範囲内、好ましくは約 $1:1$ であるべきである。

使用すべき重合体状分散剤(C)を選定する場合には、両親媒性物質であつても、その物質が全体として分散剤ではなく事実上は粒状充填剤に対して凝集剤として働くような状態で幾つかの係留基を可溶解和性の重合体鎖上に担持するような両親媒性物質、特に前記の型(2)及び(4)に入る物質を感ぜることが重要である。

本発明で用いられる重合体状分散剤は、有機液体(IV)の中に入れられて、無機充填剤(III)の粒子表面と有機液体相との間に界面の処で普通の立体的な配位状態を取る際には、充填剤粒子表面に付着、係留した重合体状分散剤分子の集同よりなる包圍層(sheath)の外側又はこの附近に存在する前記の係留基の濃度(個数)が小さくなるような重合体物質であると考えられる。他方、凝集剤とは、上記のような場合に於いて、無機粒子の表面に付着して包圍する凝集剤分子の包圍層の外側又はその附近に存在する係留基の濃度が大きいような物質と見える。凝集作用を行うよりも分散作用を果すような分散剤物質の分子の型類及び正確な条件を

決めることは当業者に容易に行い得る処である。  
次の表に分散剤の型の例を要約して表示する。



本発明で用いる重合体状分散剤（又はこれを含む成形用組成物の硬化に際して得られる重合体状分散剤から生じた反応生成物）は、本組成物の硬化（キュアリング）操作の過程全体にわたつて、生成中のオリゴマー状又はポリマー状の生成物により溶解和された状態又は相溶性である状態を保つべきであり、従つて、無機充填剤粒子同志の凝集又は凝結を防止させると共に、重合体状分散剤は、硬化後の組成物（成形品）をなすマトリックスの重合体の中に親密に配合されているか又は結合、内定されてあるようになるべきであり、このことは本発明の一つの基本的な特色である。但し、この要件は、この重合体状分散剤の分子の何れかの一部分が重合性の有機液体(A)中の予備形成重合体又は有機液体(A)から生じたオリゴマー状成分と化学的に同一もしくは同様でなければならない乃至は硬化時に形成された固体重合体と化学的に同一もしくは同様でなければならないことを必ずしも意味しない。本組成物の硬化で最終的に生じた固体重合体に対して組成上同一である又は密接な

関係があるような重合体状（顆粒）成分を、溶解和すべき成分として含有する重合体状分散剤を選択すれば、硬化操作全体にわたつて上述のように相溶性の状態を保つことは實際上可能である。

しかしながら、本発明による重合体状分散剤の溶解和される重合体は重合性有機液体(A)中に存在する単量体とのグラフト化又は共重合を硬化工程中に生起せしめ得る官能性基を含むようにすることもできる。グラフト化は、ビニル又はビニリデン単量体の付加重合の場合には、重合体状分散剤分子中に例えば英特許第1,051,441号明細書に記載される方法で共重合性メタクリレート基を、あるいは過酸化物の分解により得られる活性ラジカルの存在下で水素脱除を受け易い基を導入することによつて行い得る。重合性有機液体の硬化時に熱硬化性重合体が形成される場合には、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、エポキシ基及びメタロール基の如き種々の化学的反應性基を用いてグラフト化又は共重合を達成させることができる。

重合体状分散剤(II)の溶解和成分(I)は、それが組成物の硬化後に重合体マトリックス中に導入された場合にその重合体の機械的性質に何ら悪影響を及ぼさないような分子状のもの及び／又は共反応性のものであるべきである。有効な無機粒子分散の安定化のために定められる下限値（分子数500）に近い分子数をもつ溶解和成分(II)を重合体状分散剤に用いる場合には、この溶解和成分はそれが重合体マトリックス中に化学的乃至は物理的に鎖込まれ得るよう重合性基又は他の反応性基を含むことが好ましい。

従つて、種々の重合体状分散剤(II)の溶解和し得る成分(I)の適否は重合体マトリックスの選択により左右されることは理解されよう。

前述の通り、重合体状分散剤(II)中に存在する保留基(III)は大略すると、二つの型に分類できる。第一の型のものは無機粒子の表面に対して相当な特異的（specific）な親和力を有するものである。かかる基は無機粒子表面上に存在する活性又は反応性基に対して相補的（complementary）な特性

基又は化学的反應性基を包含する。これらの基は詳細には次の通り定義できるものである：-

(i) 無機粒子とのイオン結合の形態を恐らく生ぜしめる基、例えば無機粒子中の金属イオンとの塩のような結合又は無機粒子中の塩基性の中心（センター）を形成し得るカルボン酸基又はスルホン酸基、あるいは無機粒子中の酸性中心（センター）とかかる結合を形成し得るアミノ基又は第Ⅱ級アンモニウム基；

(ii) 無機粒子との共有結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシ基性の中心（センター）と反応し得るイソシアネート基又はアルコキシラン基あるいは粒子中のキレート化し得る中心（センター）と反応し得る塩化第二クロム又は他のキレート化剤；

(iii) 重合体状分散剤と無機粒子との間に水素結合を恐らく形成せしめる基、例えば粒子中のヒドロキシ基と作用し得るカルボン酸基；

(iv) 無機粒子表面上への物理吸着を例えば双極子-双極子相互作用又はファンデルワールス力に

より生起せしめる基、例えばニトロ基、シアノ基、エステル基、アミド基及びペタイン基であり、これらの基がもつ弱い相互作用は、これらの基を基に比較的不溶性の重合体鎖に結合させることによつて強化できる。

重合体状分散剤における係留基(III)の第二の型は、前述の溶解和される重合体鎖(II)に比して重合性有機液体(A)により比較的溶解しない重合体鎖であつてかつその各々のセグメントが無機粒子に対して少くとも小さいが非特異的である親和力をもつ重合体鎖である。かかる重合体鎖(基)の例はポリ(アクリル酸エステル)又はポリ(メタクリル酸エステル)鎖(この場合、カルボン酸エステル基が全体の集つた集団の力で係留作用を果たす)、あるいはそのような作用を芳香族が行うポリスチレン鎖である。

所望ならば、前記の異的な型の係留基と非特異的な型の係留基との両方の定着基を用いることもできる。

更に、特定の場合に使用するために適当な幾つかの

重合体状分散剤についてより詳細に説明する。

少くとも一種の不飽和単量体から誘導されたい付加重合体又はかかる単量体中に溶解された高分子量重合体のシロップの場合に使用されるのに適当な重合体状分散剤の例は、成形品マトリックスをなす重合体と同様の分子型をもつものであり、 $10000 \sim 100000$ の分子量を有しかつ無機粒子に対し親和力を示す重合体鎖に沿つて分布された多数の係留基を有する重合体である。例えば、メチルメタクリレートとブチルメタクリレートとの90/10 W/W共重合体をメチルメタクリレートにとかしたシロップについて使用するに、適当な分散剤はメチルメタクリレートとメタクリル酸又はその金属塩との95/5 W/W共重合体である。極性でありかつ無機粒子に対し親和力を示す他の共単量体、例えばジメチルアミノエチルメタクリレート及び第4級イオン又はその塩、メタクリルアミド、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレートとp-アミノ安息香酸の如き、極性基を賦与され

た芳香族酸との付加物及びグリシジルメタクリレートと $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシランとの付加物もまた重合体状分散剤として有用である。

有用な別の型の重合体状分散剤は、比較的不溶性の重合体鎖と、これに沿つて不規則な間隔で結合される溶解和性の重合体鎖とからなる共重合体の前記不溶性の重合体鎖の上に、無機粒子に係留し得る基を不規則な間隔で結合させたような共重合体である。かかる共重合体状分散剤は例えば英特許第1051441号及び第1111397号明細書に記載される方法により調製できる。

不飽和オリゴマーや、それを不飽和単量体にとかした溶液の取合、連鎖延長又は架橋結合により得られる重合体マトリックスからなる成形品を作るための成形用組成物の場合に使用するために特に適当な重合体状分散剤の例は、少くとも一つの末端に不飽和基と少くとも一つの懸吊する極性鎖端基とを有する分子が同様なオリゴマーである。例えば、メタクリル酸と1つの末端で反応してジビニル系の不飽和重合体を生成したようなエポキシ樹

脂(例えば"Derakane"の商品名で市販されているもの)をスチレンにとかした溶液の場合に使用するために適当な重合体状分散剤は、一方の末端でメタクリル酸と反応して末端に不飽和基を生じ、かつ他方の末端でp-アミノ安息香酸又は $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシランと反応して無機粒子(例えばシリカ)の表面上に吸着し得る末端の係留基を生じるようなオリゴマーである。

重合性有機液体の一つの型に対して特に適当なものと記載した重合体状分散剤も、必ずしもその型についてのみ限定的に使用することに限られない。単に可能な場合として説明したものにする。従つて、前記の末端に不飽和基に係留基として含む分散剤は簡単なメチルメタクリレート単量体を主成分とする成形用組成物中でも等しく使用できよう。

重合で生成するマトリックス重合体がポリオールとポリイソシアネートから誘導されたポリウレタンである場合に使用するために適当な重合体状分散剤は、重合性有機液体のポリオール部分を、極性

有機基を含むアクリル系重合体の骨格にグラフト化させることによつて得られるグラフト重合体である。エポキシ樹脂系の有機単液液体の場合に使用する適当な分散剤は、*p*-ニトロ安息香酸をエポキシ樹脂の幾つかのエポキシ基と反応させることにより得られる重合体である。ビニリデン-末端ウレタン系の有機単液液体場合には重合体状分散剤は、ウレタンをこれの中の遊離N O U基を介して $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランと反応させることにより形成できる重合体である。

ほとんどの場合、重合体状分散剤(Ⅰ)は別個に製造されてから成形用組成物に別個に配合される物質であるであろうが、必ずしもその必要はなく、重合性有機液体(A)それ自体のうちのある成分が重合体状分散剤(Ⅰ)の作用を果たすこともできる。例えば、重合性有機液体として用いられる不飽和ポリエステルの場合、末端カルボン酸基は、無機粒子の表面上に吸着されて係留基となることができる。モノカルボン酸基を末端基としてもつ

重合体連鎖は重合体状分散剤として作用するが、他方、ジカルボン酸基を末端にもつ重合体連鎖は凝集剤として作用することがあるので、かかる連鎖は避けることが好ましい。かかるジカルボン酸基を末端にもつ連鎖は実質的に含まないが、相当量のモノカルボン酸基を末端にもつ連鎖を含むようなポリエステルよりなる重合体状分散剤は、例えば英特許第1045199号及び第1045199号明細書に記載されるように、過剰のジオールを用いて低分子のポリエステルをつくり、ついでその酸性部分をモノエポキシドとの反応により更に減量させることによつて製造できる。同様に、重合体状分散剤は、無機充填剤を重合性有機液体中に分散させる工程中にその現場で形成させることもできる。すなわち、溶解される重合体と結合できるような低分子状物質であつて潜在的に係留基として作用する基を含む物質を予じめ該液体中に配合して置く。例えばエポキシド基を含有する溶解し得る重合体を、無機充填剤の分散工程中に重合性有機液体中に存在させて置く。

この液体中でニトロ安息香酸のカルボキシル基と結合させて重合体状分散剤を形成し得る。

本発明で使用する重合体状分散剤(Ⅰ)の割合は分散剤中の係留基の種類、選択される無機充填剤物質、粒子表面積と粒子間隙及び重合性有機液体の種類に応じて広く変化し得るが、一般に満足できる割合の下限はBET法吸着法により測定した粒子の総表面積の0.01%である。重合体状分散剤の割合は、無機粒子が成形用組成物中で凝集せず、かつその非凝集状態を組成物の硬化中にも保つようにするために或る適当な下限をもつことが必要である。一般に、無機粒子の粒径及び総表面積が高い場合や、重合性有機液体が予備形成の可溶性オリゴマー又は重合体を含む場合には重合体状分散剤はより高い濃度であることが要求される。ある程度濃度の濃度以上では、重合体状分散剤の割合を増加させても無機粒子の分散安定化の面で別段の利点は得られない。

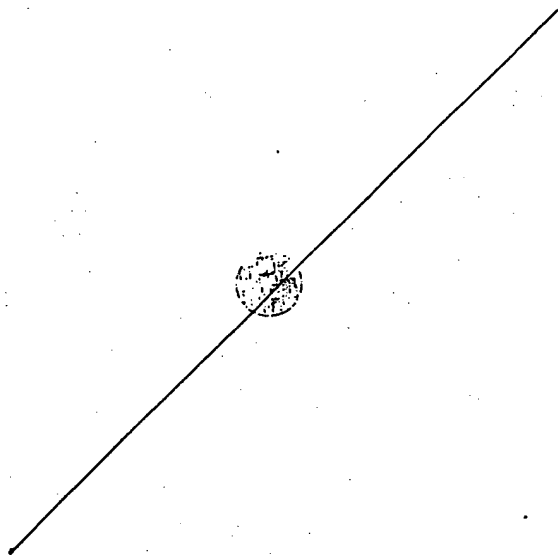
本発明による成形用組成物中に無機充填剤として二種以上の種類の微細粒状物質を含ませる場合、

あるいは無機充填剤の他に後記の如き顔料を存在させる場合には、二種以上の異なる種類の重合体状分散剤を用いることが有利である。これらの分散剤における、“係留”成分は無機粒子の表面の特性に応じて別々に選択できる。これら重合体状分散剤における凝集し得る成分は同一でも異なつてもよいが、異なる場合にけこれらの成分は前記のように相互に混和性でかつ組成物中の他の成分とも混和性でなければならぬ。

本発明による利点を得るためには必須ではないが、本発明の組成物は重合性有機液体(A)、粒状無機充填剤(B)及び重合体状分散剤(C)の他に、硬化後に得られる最終の複合材中で重合体マトリックスと無機粒子とをきわめて強く結合せしめ得る活性基を与える物質を含有することが好ましい。重合体マトリックスと無機粒子とのある種類の結合は重合体状分散剤が存在するだけでも常に行われている。重合体状分散剤の特性により、分散剤は重合体マトリックス相と無機粒子との界面に存在するようになり、これら両方の相に対して親和力を



示すからである。しかしながら、成物の機械的性質をもつ複合材料の成形品を成形用組成物から初めるためには、重合体マトリックスと無機粒子との間の結合の強度は、少くともこれら二成分のもつ内部結合強度の弱い方と同程度に大きいことが必要である。



の本発明)には、その低分子量結合剤が重合体状分散剤(D)と同様に、相互に結合されるべき二成分すなわち単量体液相と無機粒子との界面に存在するように注意せねばならない。そのためには、使用される重合体状分散剤(D)と低分子量結合剤(D)との比率を、どちらも別々に、無機粒子表面を完全に被覆しつくことのないように、そして相互に他方が該表面に附着される余地があるように調節すべきことが必要である。

使用される低分子量結合剤(D)の特定の型は無機充填剤(E)と重合性有機液体(A)の種類により左右される。一般に、適当な低分子量結合剤は、無機粒子と多数のイオン結合、共有結合又は水素結合を形成し得るものと、反応により重合体マトリックスと結合を形成し得るものを含む物質である。無機粒子のヒドロキシル基、金属酸化物質又は珪素系の表面をもつ無機粒子に結合する適当な基は、例えばアルコキシシラン、クロロシラン及びアルキルチタネートのオリゴマー状加水分解生成物、あるいは有機酸の3価クロム錯体である。無機粒子

適当な場合には、重合体マトリックスと無機粒子との所要の強い結合は、適当に選択された重合体状分散剤の使用により得ることができる。すなわち、適当な重合体状分散剤を用いると、それによつて分散剤が無機粒子と係合させる力が充分強くなり、分散剤の溶解成分は硬化後の重合体マトリックス中に化学的な相互作用により十分に結合されるか、あるいはその溶解成分がマトリックス重合体のそれと匹敵し得る分子量をもつ重合性重合体であることに起因して充分結合されるので、強い結合が得られる。

しかしながら、重合体マトリックスと無機粒子とのきわめて強い結合は、無機粒子の物質中の基と結合し得る少くとも一つの基(II)と最終の成形品複合材のマトリックス重合体と共重合あるいはグラフト化し得る少くとも一つの基(III)とを含有するタイプの低分子量の結合剤(D)を成形用組成物中に配合させることによつて達成又は助長させることが好ましい。無機粒子と単量体液相との界面で働くこの型の低分子量結合剤(D)を用いる場合(即三

段面が塩基性のものである場合、例えばアルカリ土金属炭酸塩又はアルミニウム、クロム及び銅の如き金属の無機粒子の場合には、低分子量結合剤の適当な結合基はカルボン酸基である。カオリン粒子の如く酸性表面をもつ粒子の場合には、アミン塩の基が無機粒子結合用の基として低分子量結合剤に適当である。

低分子量結合剤(D)において、重合体マトリックスと結合するのに適当な基は、重合性有機液体(A)に対してその重合工程中に反応する基が代表例である。例えば、エチレン性不飽和基を含む低分子量結合剤はビニル基、ビニリデン基又は同様の不飽和単量体を含む付加重合系で界面結合剤として使用するに適当である。アミノ基、オキシラン基又はカルボキシ基を含む低分子量結合剤は、重合性有機液体がエポキシ基含有化合物である場合に使用するに適当である。適当な無機粒子の界面で働く低分子量結合剤の例には、下記のものがある：-

ア-メタクリルオキシプロピル・トリメトキシ・シラン。

γ-アミノプロピル・トリメトキシ・シラン、  
 γ-グリシジルオキシ・プロピル・トリメトキシシラン、  
 ビニル・トリエトキシシラン、  
 ビニル・トリアセトキシシラン、  
 ビニル・トリクロロシラン、  
 アクリル酸及びメタクリル酸、ならびにそれらの塩類、  
 メタクリレート・亜二クロム・クロライド、  
 マレイミド・プロピオン酸、  
 スクシンイミド・プロピオン酸、  
 4-アミノメチル・ピペリジン、  
 テトラインプロピル・チタネート、及びテトラブチル・チタネート

本発明で使用する低分子量結合剤の量は、一般に、重合体状物質を無機充填剤で強化する技術分野で常用される量である。ほとんどの場合、低分子量結合剤の適当な使用量の下限は充填剤粒子の表面積/㎡当り結合剤の約0.001gである。所望からば、前記の型の二種以上の低分子量結合剤を混用できる。

本発明による成形用組成物には、色素又は顔料を配合できる。これらの着色成分は重合性有機液

体と無機充填剤と重合体状分散剤との完全な混合物中に溶解又は分散できる。また原料の場合には、それを適当な顔料用分散剤、例えば英特許第1108261号又は英特許第9494/71号明細書に記載される形の顔料用分散剤の助けを借りて顔料を重合性有機液体中に分散させた後成の顔料分散液として、成形用組成物に配合し得る。

更に、本発明による成形用組成物中には、本組成物を構成する各種成分中に分散され得るが但し安定には分散されないような粗い粒状の充填剤粒子又は粗い繊維質物質を配合することもある。ここで「粗い」とは、この粗い粒状物又は繊維ストランドの平均直径が前記の通り定義される無機充填剤微細粒子(B)の平均直径より少くとも10倍大きいことを意味する。このような粗い粒状物が存在する状況下では、無機充填剤微細粒子の安定な分散液は粗粒状物に対して、あたかも液体としての挙動を示す。即ち無機微細粒子の分散液の内部全体における粗粒状物の運動に対する液の抵抗はその液のそれと等しい粘度及び密度をもつ

の純粋な液体内部における粗粒状物に対する抵抗の場合と同じである。本発明による成形用組成物は粗粒状物を含有しても、その重合硬化により得られる複合材において、形成された重合体は無機充填剤微細粒子と協同して、粗い粒状物質について機械的な高い結合作用を示す結合剤を本来、成すものである。粗粒状物と無機充填剤微細粒子との間には相互作用はないので、無機充填剤微細粒子と重合性有機液体との割合は粗粒状物が存在しない場合と違って変化させる必要はない。

本発明による成形用組成物を製造する方法で使用するに適当な重合性有機液体(A)、無機充填剤(B)及び重合体状分散剤(C)は前記の通りである。重合性有機液体(A)は、予備形成重合体を溶解又は分散して所望ならば含有できること、また後者の重合体は、液体(A)それ自体の重合で生ずる重合体と同一でも異なつてもよいことは理解されよう。重合体状分散剤(C)の他に、前述の如き低分子量の界面結合剤(D)を配合できることも理解されよう。無機充填剤粒子(B)を重合性有機液体(A)中に分散させる

方法は、顔料を液状ビヒクルに分散させた分散液をつくるためにペイント工業で慣用される仕様の技術を用いて、所望ならば濃度以上の濃度で実施できる。例えば充填剤(B)がすでに所要の主要粒径をもつものとして入手できる場合には、その分散液は、充填剤粒子を有機液体(A)に分散させ、その分散液に剪断力をかけて粒子凝集体をバラバラにし、そして有機液体により濡れさせるピーズ・ミリング、混練又は他の手段を用いて充填剤粒子を有機液体中に分散させる方法が便利である。別法として、粗い状態の無機充填剤粒子を重合性有機液体(A)の存在下に又はその液状成分中で、しかも重合体状分散剤(C)の存在下で直接に微粉砕(破砕)することにより微細粒子を形成させることもできる。かかる微粉砕法によつて、ガラスの製造で利用されるような粗い砂の如き容易に入手できる材料が無機充填剤として利用でき、散り易い微粉末の取扱上の問題及び障害(例えば塵埃又は珪肺病の如き病気の危険性)が回避され、こうすると、水性懸濁中で微粉砕する通常の製造工程に伴つて

凝水される状態の必要性又は割合が低減される。更に好くべきことに、このように重合性有機液体(A)の中で直接に無機充填剤を微細化する特別な方法により製造される場合の本発明による成形用組成物を硬化して得られた複合材は、無機粉砕工程中に前記の型の低分子量結合剤(B)を配合、存在させる時には、水性懸濁液中での無機充填剤の予備粉砕、ついで通常100℃での乾燥により得られる同じ無機充填剤粒子を含む場合の本発明による成形用組成物から製造された複合材に比べて、優れた性質を有することが認められた。この利点は、(1)粗い無機粒子を使用することにより附随して導入される化学吸着水の当初の量が比較的少ないこと；(2)新しくつくられた無機粒子表面が水又は他の小さい分子により汚染される可能性が低減されて、重合体状分散剤(C)及び低分子量結合剤(D)（存在する場合）が無機粒子表面によつて強く吸着される機会が向上されることに由る。しかしながら、所望ならば、無機充填剤物質の微粉砕は重合性有機液体(A)以外の適当な非水性液体中で行ない、

しかる後その非水性液体を乾燥、除去し、ついで無機粒子を有機液体(A)中に再分散させることもできる。

無機充填剤物質として100～数千ミクロンの粒度の粗いものを微粉砕して、より小さい粒子を形成することは、用いる充填剤物質より硬くかつ密な粉砕用物体（好ましくは球状又は円筒状）を用いて、この媒体の大きさと充填剤の最初の平均粒度との比を約10：1から100：1（重合性有機液体がきわめて粘性の場合）までにして、慣用のボールミル、摩擦ボールミル（磨砕機）又は振動ミルにより容易に行われる。きわめて微細な粒度又は特別な粒度分布を無機充填剤粒子にもたせるには、異なる大きさの粉砕用物体を用いて多段階粉砕するか、あるいは寸法の異なる粉砕用物体を併用することが必要とされ得る。

本発明による成形用組成物に低分子量の界面結合剤(D)を配合する場合には、これは無機粒子を重合性有機液体(A)中に再分散させる工程、あるいは必要な場合により無機粒子を微粉砕により形成さ

せる工程の間又は後に導入できる。この結合剤(D)は無機粒子の分散液中に単に導入できるが、ある手段により結合剤(D)が無機粒子と結合されるようにすることが好ましい。例えば、結合剤(D)が前述の如きシラン誘導体である場合には、充分な水を系に存在させるか又は系に添加して該シラン誘導体を完全に加水分解させるようにと前記の結合に有利であり、この加水分解は加熱及びN-アルキルアミン又はジアルキル錫ジカルボキシレートのような適当な触媒の添加により促進できる。

本発明による成形用組成物は優れた貯蔵安定性を示し、沈降しても容易に再分散される。沈降を防止したい場合には、微料及びコロイド分野で周知のようにベントナイトクレ-、ヒュームドシリカ、水素化ヒマン油又は他の物質を添加するとよい。

本発明による成形用組成物は、これを完全に重合させ硬化（キュア）し得る有利な性質を有し、硬化によつて、無機充填剤粒子を分散して含み且つこれにて強化された有機重合体マトリックスより

成る多成分系の複合材成形品を製造できる。本組成物の2種又はそれ以上の混合物を硬化させて複合材成形品を製造することもできる。

前記の通り、本発明による成形用組成物は微細粒状無機充填剤を高い固体容積濃度で含有するにもかかわらず、きわめて低い粘度と良い流動性を保持することが格別の特長である。例えば、無機充填剤微細粒子を50及び55容積多を含む組成物でも、重合性有機液体のそれ自体の粘度のそれぞれ10倍及び100倍の相対粘度を示すにすぎない。かかる程度の相対粘度は、非凝集の単分散された球形粒子の場合に得られる最小値にほぼ近いものである（J. Applied Polym. Sci., 13, 2007-2021 (1971) 参照）。

例えば、本発明によると、有機液体(A)として0.5センチポイズの粘度をもつメチルメタクリレートの如き単量体を用いた場合には、無機充填剤微細粒子の50容積多を含む組成物は3センチポイズの粘度を、また55容積多を含む組成物は50センチポイズの粘度をもつにすぎない。5ポイズ

の粘度をもつ樹脂/単量体の混合系を有機液体(A)として用いる場合には、50及び55容量%の充填剤濃度の分散液について、それぞれ50及び500ポイズの粘度を示すにすぎない。

本発明による成形用組成物は、その粘度がきわめて小さい剪断速度においても低いこと、即ち組成物が小さい剪断速度においてニュートン流れもしくはそれに近い性質のものであり、かつ凝結もしくは凝集充填剤によつて惹起される揺動性をもたないという別の特長がある(しかしながら、この組成物もベントナイトの如き沈降防止剤を含ませた場合又は重合性有機液体(A)そのものが揺動性である場合には若干の揺動性となり得る)。また無機充填剤が微細粒度をもつために、成形及び硬化工程中において低粘度の媒質中でもその粒子の沈降傾向がほとんどなく、また本組成物に剪断力をかけた際に、通常の樹脂スラリーのでは空洞形成を惹起する如き拡大(dilatational)キャピテーションの傾向が全くない。

本発明による成形用組成物を成形するに当つて、

常用される成形法のほとんどの場合、本組成物はそれを成形すべき温度及び剪断条件下で1000ポイズ以下の粘度をもつことが好ましい。しかしながら、ある用途についてはこの限界値より高い粘度も許容される。一方、低圧成形法を使用する場合には、本組成物の粘度は100ポイズを超えないことが望ましい。一般に、重合性有機液体の粘度、充填剤の量、充填剤粒子の粒度分布、重合体状分散剤の性能及び使用量の如き種々のパラメーターを、所定の成形技術について許容し得る粘度をもつ成形用組成物を得るよう調節することは当業者には容易になされる。

前記の特色により、本発明による成形用組成物からの成形は、従来公知の微粒子充填組成物の場合ではその高い粘度、しばしば非理想的粘度を示すために採用できなかつた成形法で行うことが可能になる。

更に、無機粒子の高割合の存在は直接に本発明による組成物から大気圧又は大気圧よりわずかに高い圧力において大きい成形品の注型加工を容易

にし、重合性液体により硬化中に発生される重合熱は充填剤物質により吸収、消散される。この原因は単量体の沸騰によるボイド形成の機会を実質的に低減し、充分な無機充填剤が存在する場合には、重合中の温度上昇がたとえ金型に対する熱損失がない場合(この状態は実際上肉厚成形品の場合に起る)でも単量体の沸点を超えないために、ボイド形成の機会を完全に排除できる。しかしながら、組成物の「放熱」能力が単量体の沸騰を阻止するに充分でない場合、例えば単量体の沸点近くの温度で早期重合が開始される場合には、ボイド形成は硬化工程への架橋反応の導入により組成物の早期ゲル化を生起させることによつて防止できる。付加重合体に基づく組成物の場合にはこれは、重合性液体の主成分がメチルメタクリレートである場合のエチレングリコールジメタクリレートの如き重合性液体の一部を含む多官能価化合物の存在により達成できる。別法として、重合性液体中に存在する多数のヒドロキシ基を含むオリゴマーとポリイソシアネートとを反応させつ

て硬化をフリーラジカル開始付加重合により完結させる如く、別個のゲル化反応を導入することもできる。

所望ならば、本発明による組成物の硬化は大気圧より高い圧力で密閉金型を用いて行うこともでき、この場合早期硬化が架橋反応の不存在下で単量体を沸騰させずに可能となるが、これは高価な装置を要しかつきわめて大きい成形品の場合には不都合である。

本発明による成形用組成物からの製品の成形加工には種々の方法が使用できる。組成物は成形混合物を金型に流し込み、重合を開始させることによつて簡単に成形できる。かくしてシート、棒、ビーム及び他の好都合な成形品を容易に得ることができる。重合の開始は熱活性化触媒によりあるいは室温又はより低温における硬化が要求される場合には成形直前の触媒の添加により生起され得る。簡単な注型法の好ましい変形は流動硬化性組成物を低圧下で密閉マツチド金型中に注入することである。この方法の場合10 p. s. i. より低い

圧力が要求されるので安価な軽合金型が使用でき、かつきわめて大きい表面積の成形品を形成できるが、これに対し慣用の充填組成物の場合にははるかに高い圧力が通常要求される。この方法の別の変形は、分散物を金型中に注入する前に金型を繊維ストランドで満して分散物が繊維ストランドのメッシュ中に没入するようにする方法（“レスインジェクション”法）である。この場合もまた低圧が必要とされるだけで大きい表面積の成形品が形成できる。繊維ストランドで満された密閉金型中に反応性樹脂を注入することにより、付加的利点、例えば繊維／樹脂分散物を成形する困難の回避、手積み成形の場合より良好な再現性並びにボス及びリブ中の成形可能性をもつ二つの良面の形成等を得ることも知られているが、これは従来高充填剤含量の組成物についての方法としては実施されなかつた。従来公知の充填組成物は余りに高い粘度のものであるかあるいは繊維メッシュにより伊別される粗いもしくは凝結された粒子を含むものであるが、これらの組成物は共に金型が充填

されるのを妨げる高い逆圧を生ずる。しかしながら、本発明による組成物の多くは粘度がきわめて低くかつ微細の非凝結粒子を含有するので、繊維メッシュ中を通過しそのメッシュを浸透させることができる。

この方法で使用される繊維は有機質でも無機質（例えばガラス又は金属）のものでよく、これらの混合物でもよい。繊維はマット状で金型中に導入するのが最も好都合であるが、少数の樹脂で結合させた弛緩切断ストランド及びスプレーアップ予備成形体も使用できる。一般に繊維メッシュは、その大部分が充填剤の平均粒度より直径が5倍、好ましくは10倍大きい孔を有するべきである。この条件は、40%までの容量の繊維については充填剤の粒度の少くとも5倍、好ましくは少くとも10倍である太さの繊維ストランドから形成された繊維メッシュを用いることによつて最も容易に達成される。この型の適当な繊維メッシュは商業的に入手でき、ガラス繊維の場合にはメッシュはストランド当り20〜1000本の10ミ

クロンファイブシルを含むマルチファイブシル状ストランドとして得られる。

充填剤粒子の直径と同じか又はそれ以下の直径をもつ繊維から形成されたメッシュを用いることもできるが、これはより小さい繊維容量の場合だけである。

繊維を含む複合材はまた、本発明の硬化組成物と相断混合繊維との混合物の手積み成形及び加圧成形の如き慣用法により製造することもできる。この場合にも低粘度が利点となり、低い成形圧が使用されかつ浸潤及び脱泡が容易になる。

サンドイッチ型の複合成形品は射出成形法により有利に製造できる。例えば、低粘度発泡体であり得る芯材を全体的に包封することができ、この芯材と本発明による高モジュラス高強度の複合材の被膜との組合せにより軽微できわめて剛性な強い構造体が製造される。この芯材を金型中に入れ、ついでそれを密閉し、その周囲に本発明の流動性硬化組成物を注入する。更に繊維マットを金型中に芯材と一緒に装入することもできる。繊維マッ

トは芯材を金型中に位置付けついで最終成形品の被覆を強制化するのに役立つ。かかる技法は本出願人の英国特許願第10551/72号明細書に記載されている。

芯材の包封はまた、流動性組成物を芯材の両側上にその金型中の装入前に硬化させてついで金型を密閉して過剰の液体を圧搾脱水させることによつて行うこともできる。同時に繊維マットを芯材の両側上にその金型中の装入前に置くことができる。

サンドイッチ成形品の別の型は本発明の硬化性組成物をその硬化工程中に予備成形シート又はシエル成形体の片側に結合させたものである。例えば、シエル成形体をプラスチックシートから真空熱成形し、その底部にマツド金型を密閉しヤビタイを形成させるように置き、このヤビタイ中に硬化組成物を注入しついで硬化させる。かくして、本発明による硬化複合材をプラスチックの片側に結合させた複合製品が得られる。この方法により肉薄のプラスチック成形品を剛直化かつ強化できる一方、熱可塑性プラスチックの真空成形の

簡潔性と本発明による複合材の低圧注込の好便性及び容易性とを組合せることができる。

本発明の硬化性組成物はまた回転成形により複雑な中空成形品及びパイプを得ることもできる。この目的には、流動性組成物を金型中に入れ、この金型を製品の複雑さに応じて一つ又は二つ以上の軸上で回転させ、その間に硬化を行う。この場合にも、半固体の部材がなく、脱泡の容易及び流動性組成物の良好な流動特性のために、形の大きい傷のない成形品が容易に製造できる。更に繊維を随意に金型中に導入できる。

前記の如き硬化成形品は所望ならば、機械加工及び接合により更に加工できる。短くべきことに、本発明による硬化複合材は、マトリックス重合体が非晶質である場合にはそのガラス転移点以上の温度で、該重合体が結晶性である場合にはその融点以上の温度で損傷なしに熱成形できかつ大きく延伸できる。例えば、加熱シートをそれに正又は負の圧力をかけて絞り成形することにより成形品に加工できる。強く結合されたもしくは硬結され

た粗い粒状充填剤を含む従来の複合材は通常低い変形率で白化し破壊するので通常この方法では熱成形できない。

前記のすべての成形加工法において、硬化された複合材の金型への付着を防止しかつ良好な表面仕上げを得るために、内部又は外部離型剤を使用することが有利である。この技術は当業者には周知である。内部離型剤の例は脂肪族のアルカリ金属又はアルカリ土金属塩及びアルキルホスフェート及びその中和誘導体である。適当な外部離型剤は金型上のポリ(テトラフルオロエチレン)、シリコン及びポリビニルアルコールの被膜である。

本発明による成形用組成物を硬化して得られた多成分系複合材の成形品では、その中の重合体マトリックスと無機充填剤粒子とが互に強く結合して合っており、その成形品は機械的性質と物理的性質とが両方とも予想外に秀れている。この理由としては、配合した無機充填剤粒子の含量を前述した最大限にまで増量するに依りて、固さも強度も増大し続けるからである。また、その成形品は、

その中のマトリックスの重合体が本来有している衝撃強度を大巾に保有しており、その衝撃強度が増強される場合もある。

石英及びアルミナの如き高いモース硬度をもつ粒子を使用する場合には硬化複合材はきわめて良好な耐摩耗性を有する。更に複合材は未充填重合体の場合より実質的に耐火性であり、その燃焼時でさえ火災に対する寄与が小さく、火炎の大きさ及び伝播速度が小さい。特に高い耐火性を有する複合材は、加熱時に放出される水和水を全体的又は部分的に含有する微細充填剤、例えば酸化アルミニウム三水塩及び硫酸カルシウム半水塩を用いることにより得ることができる。

複合材に前記の如き粗い繊維を含ませた製品は著しく強化される。粗い粒状成分の使用は $T_g/W$ を類える無機含量をもつ複合材を形成させることができ、この複合材は強度は未変性マトリックス重合体の場合より小さいが、慣用の硬水性セメントより著しく強くかつ耐摩耗性である。

前記の機械的性質の範囲及び可能な成形加工法

から明らかなように、本発明による複合材はきわめて広範囲の用途に適合である。

達成され得る良好な表面仕上げ、耐摩耗性、顔料着色の容易性及び耐火性を利用した物品は加工物表面、装飾壁タイル、キャビネット家具、臨時テーブル及び衛生陶器などである。複合材の高い剛度と強度及び“レスインジェクション”法による大きい肉厚のシエル型成型品の加工容易性を利用した物品は、例えば自動車の車体、風呂、ポート及びチエアシエル等である。回転成形により製造できる物品はパイプ、サイロ、自動車の車体、玩具及び貯槽等である。

次に本発明を実施例により更に説明するが、実施例中部及び多は特記しない限り重量によるものである。硬化組成物は特記する場合を除いて注型により厚さ約 $5\text{mm}$ のシートに成形される。製品の曲げ弾性率及び強度は三点曲げ試験(ビームの長さ $10.16\text{cm}$ であり、曲げ速度は $5\text{mm}/\text{分}$ である)により $25^\circ\text{C}$ で測定される。衝撃強度はすべてB.S.2783:第3部、方法306D(1970)

に記載されるシャルピー衝撃試験機を用いて25℃で測定される。耐摩耗性は各試験において0.8/10円盤及び1000サイクルについて1000gの荷重を用いてテーパ-摩耗試験機(Taber Instrument社製)により測定される。この場合試料を試験前後に秤量し、1000サイクル当りの重量損失を記録する。粒度分布は周知のクーター(Coulter)カウンター法により測定される。

#### 実施例1

本例は重合体状分散剤として第4級アンモニウム基が粒子表面への係留を行うアクリル共重合体を用いてメチルメタクリレートと石英シリカからの流動硬化性組成物の製造に関するものである。

顕微鏡法により測定して5.0  $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の表面積及び次の粒度分布：

10ミクロン以下の粒子、数により99.999%

(97.5重量%)

50ミクロン以下の粒子、 -

(100.00重量%)

をもつ乾式粉砕され空気分級された微細石英シリ

カはきわめて光沢があり、傷がなく、シリカ50容量%を含有しかつ12.6 GN/ $\text{m}^2$ の曲げ弾性率、110 MN/ $\text{m}^2$ の曲げ強度及び6.0 KJ/ $\text{m}^2$ のシャルピー衝撃強度(切欠きなし)を有していた。

\* "Topanol" Aは2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールについてのI. O. I社の登録商標である。

\*\* "Perkadex" Y/6はビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシカーボネートについてのAKZO-Novadelの登録商標である。

\*\*\* "Mellinex" は二軸配向されたポリ(エチレンテレフタレート)シートについてのI. O. I社の登録商標である。

#### 実施例2

実施例1をシリカの割合を増加させて同様に反復した。すなわち、実施例1と同じ成分を用いて、但しメチルメタクリレートを少なくして20℃で19秒のFord #4カップ粘度をもつ6.9%分散液を得た。これを実施例1と同様に硬化して52.5%のシリカ容量、12.4 GN/ $\text{m}^2$ の曲げ弾性率及び

カ(Pennsylvania Glass Sand社製のMinusil S)を、ゲル透過クロマトグラフィー(G. P. C.)により測定して20000のMWをもつ共重合体分散剤(メチルメタクリレート81.4部、エチルメタクリレート9.6部、ベンジルクロライド4.2部で第4級化されたジメチルアミノ-エチルメタクリレート4.8部)1.7重量% (シリカに基つき)の存在下かつγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン1.8重量% (シリカに基つき)の存在下でメチルメタクリレート("Topanol" A\*抑制剤100 ppmを含む)中に分散してきわめて流動性の非凝集分散液(20℃におけるFord #4カップ粘度は1.5秒より小さい)を得た。この分散液はシリカを67重量% (50容量%相当)含む。

この分散液100重量部を100℃に加熱し、ついで室温に冷却し、"Perkadex" Y/6\*\*開始剤0.6部(単量体に基つき2%)を添加した。重合を開始させた分散液をMellinex\*\*\*フィルムで内張りした平板金型中に注入し、50℃で2時間、80℃で2時間加熱した。かくして得られた注型

110 MN/ $\text{m}^2$ の曲げ強度をもつ割れ目のない光沢あるシートを得た。

#### 実施例3

実施例2をシラン誘導体を省略して反復した。20℃で16秒のFord #4カップ粘度をもつ流動性分散液が得られ、これを実施例1と同様に硬化して実施例2の場合より若干弱くかつ脆いシリカ容量52.5%の傷のない光沢あるシートを得た。

#### 実施例4

本例では、実施例1~3の重合体状分散剤の代りにカルボン酸基がシリカ粒子への定着のために存在する異なるアクリル共重合体を使用した。

実施例1で用いた分散剤の代りに、MW(G. P. C.による)110000の共重合体分散剤(メチルメタクリレート98部、メタクリル酸2部)をシリカに基つき3.4部使用して実施例1を反復し、流動性分散液を得た。最終的に得られた注型品は光沢があり傷がなくかつ10.4 GN/ $\text{m}^2$ の曲げ弾性率、127 MN/ $\text{m}^2$ の曲げ強度及び6.5 KJ/ $\text{m}^2$ のシャルピー衝撃強度を有していた。

比較例 A-F

重合体状分散剤を存在させる重要性を説明するため、前記と同じ石英シリカを用い、濃度を含むが重合体状分散剤を省略するかあるいはその代りに慣用の分散剤を用いた種々の組成物についての製造を示す。

比較例 A

実施例1と同じ石英シリカ(67部)をメチルメタクリレート33部中で剪断したところ、全く流動性のない粉末状ケーキが得られた。

比較例 B

実施例1に記載の石英シリカ(67部)をメチルメタクリレート31.2部と $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン1.14部との混合物中で剪断した。きわめて濃稠な凝集混合物が得られ、これは注型できなかつた。これを金型中に加圧装入し、実施例1と同様に硬化させると割れ目及び傷のあるシートが得られた。

比較例 C

実施例1に記載の石英シリカ(67部)をメチ

ル重合体と対比した優れた機械的性質を説明するため、実施例1で用いたメチルメタクリレートと同一条件下で重合させた。得られた重合体は3.0 ON/mmの曲げ弾性率、100 MN/mmの曲げ強度及び6-8 KJ/mmの衝撃強度を有していた。

実施例 5-11

これらの実施例では微細 $\alpha$ -石英シリカの分散物を粗いガラス形成用珪砂の単體中での微粉砕(液砕)により調製した。

実施例 5

80~86部が150~420ミクロンの粒度をもつ粗いガラス形成用珪砂(Harrison Meyer 44431)31.2部、メチルメタクリレート13.3部、 $\alpha$ -メチルアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン0.43部(シリカに基つき0.15部)及び共重合体分散剤(G. P. C. による110000の $\bar{M}_w$ をもつメチルメタクリレート/メタクリル酸98:2共重合体)2.8部を $\frac{3}{8}$ インチのステアタイトボール1050部と一緒に2ガロンのボールミルに装入した。この装入物対ボー

ルメタクリレート30部、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン1.14部及びステアリン酸ナトリウム1.2部の混合物中で剪断した。濃稠な凝集混合物が得られ、これは高粘度のため注型できず、これを金型中に加圧装入して実施例1と同様に硬化させると割れ目及び傷のある注型品が得られた。

比較例 D

ステアリン酸ナトリウムの代りにノニルフエノール/エチレンオキシド縮合物を用いて比較例Cを反復した。

凝集混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある注型品を与えた。

比較例 E

ステアリン酸ナトリウムの代りにセチルピリジニウムブロマイドを用いて比較例Cを反復した。

凝集混合物が得られ、これは割れ目及び傷のある注型品を与えた。

比較例 F

実施例1~4に記載の充填組成物のマトリック

ル間のボイドの比率1/1である。このミルを60 r. p. m. で24時間回転させた。ボールを分離後、単體中の微細石英シリカ73.7部を含む分散物が得られ、これは20℃で58秒のFord #4カップ粘度及び25℃で201/秒の剪断速度で0.4ボイズの粘度を有していた。かくして得られた石英の粒度分布は次の通りであつた:

10ミクロン以下の粒子、数により99.75(99.75%)

50ミクロン以下の粒子、— (100.0%)

珪砂の微粉砕後の表面積は約2 $m^2/g$ であり、微粉砕前の表面積は0.10 $m^2/g$ より小さい。

この分散物173.7部にメチルメタクリレート13.3部及びPerkadox Y/6開始剤1.18部(全単體に基つき2部)を加加した。ついで分散物を実施例1と同様に注型し、硬化した。シリカ67部(30重量部)を含む光沢のある無傷のシートが得られ、その機械的性質は後記第1表に示される通りである。



実施例 6

実施例 5 に記載の微粉砕工程をシラン誘導体を使用せずに反復した。かくして、実施例 5 の分散物と同様の粘度及び粒径範囲をもつメチルメタクリレート中のコロイド状微細シリカ 7.3% の流動性分散物が得られた。この分散物 173.3g にメチルメタクリレート 15.3g 及び Perkadox Y 14 開始剤 1.18g を添加した。ついで分散物を実施例 1 と同様に注型し、硬化した。シリカ 6.7% (50 容積%) を含む光沢のうる無傷のシートが得られ、その機械的性質は第 1 表に示される通りである。

比較例 9

実施例 6 に記載の微粉砕工程を共重合体安定剤を使用せずに反復したところ、ステアタイト粉砕媒体から分離できない凝集混合物が得られた。

実施例 7

実施例 6 に記載の分散物 173.7g にメチルメタクリレート 15.3g、Perkadox Y 14 開始剤

のボールミルに投入した。このボールミルを実施例 5 と同様に 24 時間回転させ、ボールを投入物から分離後に微細堆砂の水中流動性分散物を得た。シリカは微粉砕後に実施例 5 の場合と同様の粒径を有していた。ついで分散物を、pH を酢酸で 3.5 に調節した 5% 水溶液としての  $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン 0.15% (堆砂に添つき) で処理した。この分散物を一晚空気乾燥し、ついで 185°C の炉中で 2 時間乾燥した。かく得られた乾燥状態のシラン処理シリカ 3.1g にメチルメタクリレート単量体 14.9g 及び実施例 5 に記載の共重合体分散剤 1.8g を添加した。この分散物を 1 時間剪断して粒子を得分散させ、安定な流動性分散物を得た。ついでこの分散物を実施例 1 と同様に重合させ、注型し、硬化して第 1 表に示される機械的性質をもつシリカ 50 容積%を含む傷のないシートを得た。

実施例 10

実施例 5 を  $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシランの代りに  $\gamma$ -アミノプロピル

1.18g 及び  $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン 0.19g (シリカに添つき 0.15%) を添加した。この分散液を 24 時間放置し、ついで実施例 1 と同様に注型し、硬化して第 1 表に示される機械的性質をもつシリカ 50 容積%を含む光沢ある無傷のシートを得た。

実施例 8

実施例 7 を反復したが、但し分散物を開始剤の添加前にシラン誘導体の存在下で 100°C に 5 分間加熱しついで室温に冷却し、硬化した。かくして、第 1 表に示される機械的性質をもつシリカ 50 容積%を含む光沢ある無傷のシートが得られた。

実施例 9

実施例 7 を更に n-プロピルアミン 0.050g を添加して反復した。硬化生成物の機械的性質を第 1 表に示す。

実施例 10

実施例 5 に記載の粗い堆砂 1560g、蒸留水 400g 及び水酸化ナトリウム 1.4g を  $\frac{3}{4}$  インチのステアタイトボール 5300g と共に 1 ガロン

トリメトキシシランを用いて反復した。得られた注型品の機械的性質を第 1 表に示す。

果 1 表

	組 成 物 の 型	曲げ弾性率 UN/m <sup>2</sup>	曲げ強度 MN/m <sup>2</sup>	シャルピー衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>
実施例 5	シラン誘導体を微粉砕前に添加	12.5	110±6	6.8
実施例 6	シラン誘導体添加せず	12.0	60±3	2.5
実施例 7	シラン誘導体を微粉砕後に添加	12.0	78±5	3.9
実施例 8	シラン誘導体を微粉砕後に添加し、ついで加熱	13.0	120±4	6.4
実施例 9	シラン誘導体を微粉砕後に n-プロピルアミン 触媒と共に添加	13.0	120±9	6.3
実施例 10	珪砂を水中で微粉砕し、シラン誘導体で処理し、 乾燥しついで単量体中に再分散	12.0	73±4	3.7
実施例 11	実施例 5~10 とは異なるシラン誘導体を使用	13.0	74	1.8
比較例 F	未充填重合体マトリックス	3	100	6-8

第1表において、実施例5の結果は微粉砕工程中に重合体状分散剤と共に界面結合剤を添加する場合の効果を、それを微粉砕後に単に添加する場合（実施例7）又は水性微粉砕シリカを予め処理する場合（実施例10）と対比して説明せるものである。実施例8及び9は界面結合剤の利用度を高めるための加熱及び触媒処理の有利性を説明するものである。実施例11の製品の比較的貧弱な性質は重合体マトリックスと反応し得る界面結合剤の選択の重要性を示し、実施例6は結合剤の添加を省略しても同様の結果が得られることを示す。

#### 比較例 H-1

これらの例は無機充填剤の微細粒子を用いる取組性を説明するものである。

#### 比較例 II

実施例5の粗い珪砂（平均粒径250ミクロン）を実施例5に記載のメタルメタクリレート、シラン誘導体及び重合体状安定剤と混合して注型が不可能なほど迅速に沈降するシリカ67%を含むスラリーを得た。比較試料を得るために、珪砂を

実施例5に記載のシラン誘導体及び重合体状分散剤と共にポリ（メタルメタクリレート）7.8部及びメタルメタクリレート5/3部のシロップ中にスラリー化した。かくして得られたシロップスラリーを100℃に5分間で加熱し、冷却し、ついで実施例1と同様に重合を開始させ、注型した。硬化中金型を回転させて沈降を阻止した。かく得られた注製品はシリカ粗粒子の存在による荒い表面を有していた。この製品の機械的性質を第2表に示す。

#### 比較例 1

ボールミルを実施例5に記載の粗い珪砂、単量体及び他の成分で満した。但し、この混合物を24時間ではなくわずか1時間微粉砕した。かくして、次の粒度分布をもつ粒子を含むスラリーが得られた：

10ミクロン以下の粒子、数により98%（7重量%）	
50ミクロン以下の粒子、	—（19%）
100ミクロン以下の粒子、	—（55%）

150ミクロン以下の粒子。 - (96%)

真空吸着法により測定した粒子の表面積は0.6  $\text{m}^2/\text{g}$ であつた。このスラリーは直接注塑するには余りに迅速に沈降するので、ポリ(メタルメタクリレート)を添加し、メタルメタクリレートを蒸発させて配合体対単體体の重量比が1対6.6である取扱可能なシロップをつくつた。ついでこのシロップスラリーを100 $^{\circ}\text{C}$ に5分間で加熱し、冷却し、重合を開始させ、実施例1と同様に注型し、沈降を阻止するため回転金型中で硬化した。得られたシートは粗い珪砂粒子の存在のため荒い表面を有していた。この製品の機械的性質を第II表に示す。

第II表

試 験 (重量%)	曲げ強度率 ON/ $\text{m}^2$	曲げ強度 MN/ $\text{m}^2$	衝撃強度 KJ/ $\text{m}^2$
実施例1 10ミクロン以下 55% 30ミクロン以下 100%	13.0	1.20	6.3
比較例I 100ミクロン以下 55% 150ミクロン以下 96%	10.9	71	3.2
比較例II 100ミクロン以下 50% 450ミクロン以下 99%	9.7	37	2.4

上記の結果は、粗粒子スラリーを処理する問題に加えて、粗粒子を用いた場合には実施例1により例証される本発明の製品の性質に比して著しく劣る機械的性質をもつ製品が得られることを示す。実施例1、2、3及び4

実施例3の方法をシラン誘導体の酸度をシリカに基つき1.5%に増加させて反復した。硬化前にメタルメタクリレート酸度を硬化注型品中の最終シリカ酸度がそれぞれ50%、55%及び60容積%(67%、72%及び78容積%)になるように調整した。得られた硬化製品の機械的性質を第III表に示す。

第III表

実施例	シリカ 容 量 %	曲げ強度率 ON $\text{m}^{-2}$	曲げ強度 MN $\text{m}^{-2}$	衝撃強度 KJ $\text{m}^{-2}$	1000gの荷重で1000秒 イタリに除去された量を で表したチーバー酸程度
12	50	12	128	6.3	-
13	56	14.5	135	6.1	-
14	60	15.3	150	6.1	13
比較例P	0	3	100	6.8	99

上記の結果は硬化物材料の機械的性質が粒子容  
量の増加につれてどの程度増大し続けるかを示す  
ものである。更に、摩耗度の結果は基剤重合体  
比して7倍の改良が得られることを示す。

#### 比較例 3

実施例12~14に記載の方法によるシリカ60  
系分散物の重合体の製造を、シラン誘導体は使用す  
るが重合体成分分散剤を省略して行つたところ、割  
れ目及び傷のある注型品が得られた。

#### 実施例15

実施例5と同様の微粉砕法に従つて、平均粒度  
200ミクロンの粗いβ-クリストバル石并砂  
2726、50g、メチルメタクリレート(To-  
panol A/100 ppmを含む)90g、85g、γ-  
メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン  
7.8/8及びメチルメタクリレート/メタクリ  
ル酸98:2共重合体分散剤57.89gをステア  
タイトボール9700gを含む2ガロンのボールミ  
ルに投入した。このミルを60 rpmで20時間回

転させ、ついでルチル型二酸化チタン顔料25432  
gを添加した。このミルを更に4時間回転させ、  
得られた分散物をボールから分離した。この流動  
性分散物はクリストバル石シリカ及び顔料粒子を  
77.8重量%含有し、微粉砕後の粒度分布は次の  
通りであつた：

10ミクロン以下の粒子、数により99%	(70重量%)
50ミクロン以下の粒子、	(99%)
75ミクロン以下の粒子、	(100%)

この分散物30g部にPerkadox Y / 6開始剤  
1.18部を添加し、ついでメチルメタクリレート  
9.64部を溶解させた。この分散物を離型剤で被  
覆したステンレス鋼製シート金型中に流し込み、  
ついで実施例1と同様に硬化した。かくして、シ  
リカ及びルチル粒子64容積% (8/10重量%)を  
含む光沢ある無傷のシートが得られた。この製品  
の機械的性質は曲げ弾性率/6.60 GN/m<sup>2</sup>、曲げ  
強度/39.7 MN/m<sup>2</sup>、衝撃強度4.9 KJ/m<sup>2</sup>であつ  
た。

#### 実施例16-17

これらの実施例では、無機充填剤の重合性液体  
中の分散物を酸性共重合体分散剤のカルシウム塩  
をその場で生成させることによつて安定化させる  
ものである。

#### 実施例16

実施例15に記載の粗いβ-クリストバル石并  
砂/333.5g、γ-メタクリルオキシプロピル  
トリメトキシシラン3.82g、ルチル型二酸化チ  
タン/20g、メチルメタクリレートとメタクリ  
ル酸とのモル比25:1共重合体/4.5g、酸  
化カルシウム0.36g (共重合体分散剤中に存在  
する酸に結びつき/モル当量)及びメチルメタクリ  
レート(Topanol A/100 ppmを含む)356.7g  
の混合物をステアタイトボール5200gと共に  
1ガロンのボールミルに投入した。このミルを24  
時間回転させて実施例5と同様の粒度分布をもつ  
粒子73%を含む分散物を得た。この分散物は2  
r.p.m.20℃で0.8ポイズのブルックフィールド  
粘度を有していた。酸化カルシウムを使用せずに

得られる同様の分散物は2 r.p.m.で33ポイズの  
粘度を有する。前項の分散物280部にメチルメ  
タクリレート24部及びPerkadox Y / 6開始剤  
2.0部を添加した。この段階で分散物のブルック  
フィールド粘度は0.2ポイズであつた。この分散  
物を実施例1と同様に注型し、硬化してシリカ及  
びルチル50容積%を含む光沢あるシートを得た。  
その機械的性質は曲げ弾性率/0.35 GN/m<sup>2</sup>、曲  
げ強度/13 MN/m<sup>2</sup>、衝撃強度5 KJ/m<sup>2</sup>であつた。  
実施例17

実施例15に記載のボールミルした分散物280  
部に、メチルメタクリレート単量体中のメチルメ  
タクリレート/ブチルアクリレート(重量比90  
:10)共重合体の45%溶液22.32部及び更  
にメチルメタクリレート単量体1.78部をPerk  
adox Y / 6開始剤1.8部と共に添加した。この段  
階で分散物のブルックフィールド粘度は20 r.p.  
m. 20℃で33ポイズであつた。

この分散物を実施例1と同様に注型し、硬化し  
てシリカ及びルチル50容積%を含む光沢あるシ

ートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率  $10.80 \text{ GN/m}^2$ 、曲げ強度  $11.2 \text{ MN/m}^2$ 、衝撃強度  $5 \text{ KJ/m}^2$ 、であつた。

## 実施例 18

下記の成分を  $\frac{3}{8}$  インチのステアタイトボール60 容積多を含む25ガロンのボールミルに投入した：  
—

粗いクリストバル石珪砂 (実施例15に配載のもの)	2609部
メチルメタクリレート (Topanol A 100 ppmを含む)	1045部
Mw 50000 (G.P.U.による)のメチル メタクリレート/ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体 (重量比95:5)	26.3部
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	7.1部
蒸留水	1.5部

## 実施例 19

1クオートのミルに下記の成分を投入した：  
—  
トンネル炭焼で炭化した平均粒径  
200ミクロンの粗いカオリン  
(“Molochite” 60-80°)

メチルメタクリレート (Topanol A 100 ppmを含む)	1139
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	0.469
Mw 100000 (G.P.U.による)のメチル メタクリレート/メタクリル炭(95:5) 共重合体	259
$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール	10500

このミルを90 r.p.m.で24時間回転させて炭  
化炭カオリン76.3多を含む炭化分散物を得  
た。この分散物の最終粒度分布は次の通りであつ  
た：

この投入物対ボール間のボイドの容積比は1/1  
である。

このミルを60 r.p.m.で6  $\frac{1}{2}$  時間回転させると、  
実施例15と同様のクリストバル石粒度分布をもつ  
分散物が98多より高い収率で得られた。この分  
散物は微細クリストバル石70多(50容積多)  
を含み、2 r.p.m.20℃で0.05ポイズのブル  
ックフィールド粘度を有していた。メチルメタク  
リレートを若干炭化させると0.40ポイズの粘度  
をもつ78多(55.6容積多)分散物が得られた。

同体含有70%の分散物に、内部離散剤として  
Zelex NB (du pont社)として知られるアルカノ  
ールアミンで中和された脂肪酸ホスフェートを分  
散物に基つき0.15多及びPerkadox Y 1/6をメ  
チルメタクリレートに基つき2多添加した。この  
分散物を実施例1と同様にガラス平板金型中に流  
し込み、硬化してシリカ44容積多を含む光沢あ  
る無傷のシートを得た。その機械的性質は曲げ弾  
性率  $12.1 \text{ GN/m}^2$ 、曲げ強度  $14.0 \text{ MN/m}^2$ 、衝撃  
強度  $8.0 \text{ KJ/m}^2$  であつた。

10ミクロン以下の粒子、数により99.5% (70%)	
50ミクロン以下の粒子	— (93%)
75ミクロン以下の粒子、	— (97.5%)
100ミクロン以下の粒子	— (100.0%)

この分散物を更にメチルメタクリレートで希釈  
し、実施例1と同様に重合を開始させ、硬化して  
無傷粒子50容積多を含む傷のないシートを得た。  
その機械的性質は曲げ弾性率  $13.6 \text{ GN/m}^2$ 、曲げ  
強度  $13.0 \text{ MN/m}^2$ 、衝撃強度  $6.6 \text{ KJ/m}^2$  であつた。

“Molochite”はムライト56多と無定形シリ  
カ44多との混合物についての English China  
Ulay 社の登録商標である。

## 実施例 20

1ガロンのボールミルに下記の成分を投入した

粗いアルミナ三水塩	14529
(B8 800以上80多:結合水34多、 遊離水0%)	
γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン	3.59

実施例 19 に記載の共重合体分散剤	14.6 g
メチル メタクリレート	556.84 g
(100 ppm Topanol A)	
$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール	5200 g

このミルを 60 r.p.m. で 10 時間回転させてアルミナ三水塩 7.2 g を含むメチルメタクリレート中の微細低粘度分散物を得た。この分散物を実施例 1 と同様に加圧を開始させ、注型し、硬化して曲げ弾性率  $13.8 \text{ GN/m}^2$  及び曲げ強度  $80.7 \text{ MN/m}^2$  の機械的性質をもつ光沢ある無傷のシートを得た。このシートはブンゼンバーナー炎と 1 分間接触させた場合にも発炎しなかった。

#### 実施例 21

実施例 5 の方法を下記の成分をミルに装入して反復した：-

実施例 15 に記載の粗い $\beta$ -クリスト	2478.6 g
パール石炭砂	

し、実施例 1 と同様に重合を開始させ硬化させて、クリストパール石及びビニル 30 重量部を含むシートを得た。その機械的性質は曲げ弾性率  $10.6 \text{ GN/m}^2$ 、曲げ強度  $118.9 \text{ MN/m}^2$ 、衝撃強度  $5.9 \text{ KJ/m}^2$  であった。

ルチル型酸化チタン顔料	223.00 g
メチルメタクリレート	104.5 g
(100 ppm Topanol A)	

γ-メタクリルオキシプロピル トリメトキシ シラン	7.1 g
---------------------------	-------

実施例 19 に記載の共重合体分散剤	26.3 g
--------------------	--------

$\frac{3}{8}$ インチのステアタイト ボール	9700 g
------------------------------	--------

このミルを 24 時間回転させた後、20℃、20 r.p.m. で 3.5 ポイズのプルックフィールド粘度をもつクリストパール石及びビニル 73.5 g を含むメチルメタクリレート中の分散物が得られた。この分散物の粒度分布は次の通りであった：

10 ミクロン以下の粒子、数により	99.7% (80.0%)
50 ミクロン以下の粒子、	— (95.5%)
75 ミクロン以下の粒子、	— (100.0%)

この分散物を更に単量体で 20℃、20 r.p.m. で 0.4 ポイズのプルックフィールド粘度まで増取

#### 実施例 22

実施例 20 及び 21 に記載の分散物をそれぞれ 2 : 1 の重量比で混合し、ついで実施例 1 と同様に重合を開始させ硬化させた。得られた硬化注型品は曲げ弾性率  $12.4 \text{ GN/m}^2$ 、曲げ強度  $102 \text{ MN/m}^2$  の機械的性質を有していた。

この組成物から形成した長さ 4 インチ、幅 1/2 インチの板の一端をブンゼンバーナー炎と 1 分間水平に接触保持した場合、組成物は点火し小さい白色の炎で燃焼したがこれは数秒で自然に消火した。

#### 実施例 23

実施例 21 のボールミル化分散物 1600 部にポリ塩化ビニル粒子 (Corvic P65/50%) 43 部を添加し、ついでメチルメタクリレート単量体 43 部を添加させた。その結果ポリ塩化ビニル粒子はメチルメタクリレート単量体中のオルガノゾル分散物を形成した。この分散物を実施例 1 と同様に注型し、硬化してポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニルのマトリックス中にクリスト

バル石及びビニル 3.6 重量多を含む泥状ある無色のシートを得た。この製品は実施例 21 に記載の製品と同様の機械的性質及び表面仕上げを有していた。実施例 22 に記載の燃焼試験を行つたところ、試料は実施例 21 の製品よりはるかにゆっくり燃焼した。

※ Corvic P65/50 は亜鉛乾燥したエマルジョン-ポリ塩化ビニルについての I. O. I 社の登録商標である。

#### 実施例 24

本例は流動性組成物の硬化を促進させかつ単量体の過剰を防止する架橋作用について説明する。

実施例 21 の分散物 3219 にメチルメタクリレート 24.2g、エチレングリコール ジメタクリレート 6.0g 及び Per Kadox Y/6 2.36 部を添加した。得られた分散物を 80℃ 炉内で予め加熱された平板金型中に流し込んだ。61/2 分後金型から固体の硬い注型品を取り出した。この成形品の内面硬度は最高 154℃ に達し、その機械的性質は曲げ弾性率 130N/mm<sup>2</sup>、曲げ強度 128

MN/mm<sup>2</sup>、衝撃強度 4.3 KJ/m<sup>2</sup> であった。

上記の方法をエチレン グリコール ジメタクリレートを省略して反復したところ、硬脆のある注型品が得られた。

#### 実施例 25

実施例 24 の方法を金型及び炉の温度を 90℃ にして反復した。わずか 4 分後に金型から固体の硬い注型品を取出した。この場合ビーク硬度は 155℃ に達した。

#### 実施例 26

本例は硬化工程中の単量体の過剰を防止する架橋粒子の、放熱効果について説明する。

実施例 21 の分散物を、硬化後に複合材中に含まれるクリストバル石及びビニルの重量割合が 60% になるように若干の単量体を除去することにより調整した。この分散物の重量を存在する遊離メチルメタクリレートに占む 2% の Perkadox Y/6 を用いて開始させ、ついで実施例 24 と同様に 80℃ で硬化を行つた。10 分後固体注型シートを金型から取出した。これに対し、同条件下で

硬化された 50 重量多の充填剤を含むシートは不良に陥りかつ気泡のあるものであった。

#### 実施例 27-30

これらの実施例は流動性組成物を硬化させるために使用できる開始剤の種類及び開始剤の濃度は硬化製品の機械的性質に余り影響を及ぼさないことを示す。

実施例 24 を下記に表示される開始剤を用いて反復した。

結果を下記に示す。

実施例 No.	開始剤 (単量体に基づき (g/100g))	温度 ℃	硬化時間 分	曲げ弾性率 GN/m <sup>2</sup>	曲げ強度 MN/m <sup>2</sup>
27	2 % BP 2 % DMPT	23℃	30	10.6	116
28	0.5% Y/6 0.5% ADIB	80℃	10	10.16	109
29	0.5% IPP 0.5% DOP	80℃	9	10.56	114
30	0.1% IPP 0.5% BP	80℃	13	10.94	111

BP=過酸化ベンゾイル

DMPT=ジメチル 2,2-アゾ-ビス-イソブチレート

Y/6 = "Perkadox" Y/6=ビス(4-tert-ブチルクロロベンゼン)

ADIB=2,2-アゾ-ビス-イソブチレート

IPP=ジイソプロピル

DOP=ジクロロペンタリン

ベンゾイル

ベンゾイル

## 実施例 3.1

本例は回転成形法の使用に関するものである。  
実施例2.1に記載のボールミル化分散物300gに、実施例1.9に記載の分散剤1.3g、エチレングリコールジメタクリレート5.5g、メチルメタクリレート8.7g、酸化ベンゾイル1.6g及びジメチルパラトルイジン1.6部を添加した。かく得られた分散物のブルックフィールド粘度は20℃、20 r.p.mで40ボイズであつた。この分散物を1ポイントのポリプロピレン製円筒台形密閉タブ金型（頂面直径12cm、底面直径11cm、高さ12cm）中に入れた。このタブを対称軸の周囲に70 r.p.mでかつ軸回転の周囲に16.5 r.p.mで回転で回転させた。30分後、金型の内輪郭に正確に一致する肉薄成形品が得られた。

## 実施例 3.2

本例は繊維で強化させた複合材の製造に関する。使用した硬化性組成物は、開始剤を添加した20 r.p.m 20℃で0.4ボイズのブルックフィールド粘度をもつ実施例2.1に記載の分散物であり、こ

れは注型によりクリストバル石及びルチル50重量多を含む硬化シートを与えるものである。この分散物を加熱ポンプを用いてきわめて低圧ヘッド（10 p.s.i以下）で汲上げて、細断ストランドガラス繊維マット（Supra E Mat, PPL 436<sup>※</sup>）の二層及びガラス繊維界面ペールの二層を含む垂直に保持された厚さ3/16インチの平板金型の底部に導入した。ポンプによる汲上げは分散物が金型の上部から流出するまで続けた。ついで金型の入口と出口を締めて金型を密閉し、試料を金型中で50℃において2時間、ついで80℃において2時間硬化させた。

得られた硬化製品は空気及び傷を伴わず、クリストバル石とルチル56多及びガラスに於ストランド15.6多を含んでいた。その機械的性質は曲げ弾性率12.5 UN/m<sup>2</sup>、曲げ強度95.0 MN/m<sup>2</sup>、衝撃強度7.0 KJ/m<sup>2</sup>であつた。

※Supra E Matは1ストランド当たり約200本の繊維を有する重合体ラテックスで結合させた細断ガラス繊維ストランドマット（各繊維の直径

は約10ミクロンである）についてのFibre Glass社の登録商標である。

## 比較例 K

100ミクロンより大きい粒子を含む比較例Iに記載のスラリーを実施例3.2に記載の条件下でガラス繊維充填金型中に導入した。この金型はきわめて急速にブロック化し、更にスラリーを導入できなかった。また、スラリー中のシリカ酸度を40重量多に低下させて行つたが、この場合も金型はブロック化した。

## 実施例 3.3

実施例2.4に記載の分散物（硬化剤中のクリストバル石及びルチル50重量多）381gを過酸化ベンゾイル2.5g及びジメチルパラトルイジン2.5gを用いて重合を開始させた。ついでこの分散物（20 r.p.m 20℃で5ボイズより小さいブルックフィールド粘度をもつ）を界面ペールの一つの層及び細断ストランドガラス繊維マット（PPL 436、各ストランドは直径10ミクロンの繊維約20本を含む）の一つの層で内張りさ

れた実施例3.1に記載のタブ金型中に導入した。この密閉金型を実施例3.1と同様に加熱で1時間回転させた。かくして、繊維を完全に浸透させかつ金型の輪郭と正確に一致した繊維で強化された肉薄成形品が得られた。

## 実施例 3.4

清浄な厚さ1/32インチの配向された注型ポリメチルメタクリレート（Perspex, I.O.I社）のシートを厚さ3/16インチのキャビティシート金型の一面に対向して置いた。この金型中に実施例3.2に記載の細断ストランドマットの二層を入れ、ついで金型面を密閉した。この金型中に実施例3.2の分散物を同様にしてポンプにより導入した。室温で10分間硬化し、80℃で後硬化した後、アクリルシートに結合した本発明によるガラス繊維強化複合材からなる厚さ3/16インチの肉薄成形品が得られた。

その機械的性質は次の通りであつた：



	引張時のアクリル面	圧縮時のアクリル面
曲げ弾性率 $\text{UN/m}^2$	6.5	6.3
曲げ強度 $\text{MN/m}^2$	115	109
衝撃強度 $\text{KJ/m}^2$	22.5	24

## 実施例 35

実施例 21 の分散物を更にメチルメタクリレートに添加により変性して得られた分散物を実施例 1 に記載の注型及び硬化後にクリストバル石及びシリチルを 50 容積割合含む厚さ 3.3 mm のシートを作った。このシートを空気炉中で 180℃ に加熱し、ついで直径 10 cm の孔の上方に置き、孔の一方の側に圧縮空気を適用して吹込により複合材を破壊させずに高さ 9 cm のプリスターを形成させた。このプリスターの底部における厚さは約 0.2 mm である。

ジカルボン酸末端鎖が存在する機会をより一層少なくするために、Oardura BK 3.8 部を添加し、反応混合物を約 230℃ で酸価が約 1.0  $\text{mg KOH/g}$  に低下するまで保持した。この時 20 個毎に約 1 個の連鎖が末端に鎖をもつようになつた。ついでバッチを 80℃ 以下に冷却し、真空を適用してできるだけ過剰のトルエンを除去し、反応混合物をスチレンで固形物含量約 70% に希釈して粘厚 1.3 ポイズ、ヒドロキシル価約 2.5  $\text{mg KOH/g}$  及びポリエステル数平均分子量約 2000~3000 の不揮発性樹脂を得た。ついでこの生成物に Topanol 3.54 米を固体樹脂に溶けつき 0.02 部添加した。

下記の成分を土練りミキサーに装入し、2 時間混合することによつてポリエーテルの不揮発分 50% のスチレン溶液中の 50 容積割合シリカ分散物をつくつた：

液剤シリカ (Minuall 3.0 米)	31.2 部
上記のポリエステルの 66% スチレン溶液	89.8 部

## 実施例 36

実施例 21 に記載の分散物から、クリストバル石及びシリチルを 50 容積割合含む厚さ 3.3 mm のシートを注型成形した。このシートを 180℃ に加熱し、実施例 35 と同様に吹込成形した。複合材の破壊なく高さ 6 cm の半球形の熱成型品が形成された。

## 実施例 37

水合水分散剤として作用し得るモノカルボン酸末端鎖重合体鎖を含有するが凝集剤として作用するであろうジカルボン酸末端鎖を含まない不飽和ポリエステル樹脂を下記の成分の割合（トルエンを水運行剤として存在させる）により製造した：

イソフタル酸	2.6 部
無水マレイン酸	3.2 部
プロピレン グリコール	4.2 部

この際、グリコールの損失を短いビグレックス (Vigreux) 塔の使用により防止した。この反応は混合物の酸価が 1.0  $\text{mg KOH/g}$  に低下するまで進行し、この時生成した水 11.5 部が蒸発された。

スチレン	33.9 部
$\gamma$ -メタクリロキシ プロピル トリメキシラン	2.98 部
ヒドロキシノンの 1% スチレン溶液	1.0 部

かくして、自己溶解性かつ自己粘着性であるシリカ 71% を含む低粘度溶解分散物が得られた。この分散物の割合を存在する樹脂及びスチレンに溶けつき 1.5% の過酸化ベンゾイルを用いて開始させた。ガラス板金型中の注型及び 80℃ で 1 時間の硬化後に高品質のブラックが得られた。その粘厚及び機械的性質を例 35 に示す。

※ Oardura B は典型的に 24.5 のエポキシ価をもつ分子鎖  $\text{O}_2 \sim \text{O}_8$  飽和脂肪酸のグリシジルエステルについての Shell International 社の登録商標である。

※※ Topanol 3.54 は 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノールについての I. U. I 社の登録商標である。

※※※ Minuall 3.0 は次の組成分布をもつ乾式粉砕し空気分散した  $\alpha$ -石英シリカについての

Pennsylvania Glass Sand 社の珪砂である。

10ミクロン以下の粒子数に より 99.8% (32%)

50ミクロン以下の粒子 (86%)

100ミクロン以下の粒子 (100%)

#### 実施例 38

下記の成分を土練りミキサーに装入し、2時間混合した：

Minusil 30 312部

実施例37に記載のポリエステル 50部  
ステレン溶液

ステレン 65部

γ-メタクリルオキシ プロピル  
トリメトキシ シラン 2.98部

ステレン中の1%ヒドロキノン溶液 1.0部

かくして、シリカ72%を含む低粘度分散物が得られ、これを実施例37と同様に硬化させると高品質の注型品が得られた。その粘度及び機械的性質を表N表に示す。

#### 実施例 39

実施例38の方法をシラン誘導体を使用せずに反復した。この場合にも低粘度分散物及び高品質

注型品が得られた。その粘度及び機械的性質を表N表に示す。

#### 比較例 L及びM

実施例37及び38の方法を、同様の組成をもつが25% KOH/9の酸価（不揮発性）をもつイソフタル酸に溶づくポリエステルを用いてそれぞれ反復した。典型的な市販ポリエステルであるこのポリエステルの比較的高い酸価は、それが分散剤よりも硬化剤として作用する相当割合の遊離ジカルボン酸末端鎖を含むことを示す。各々の場合にシリカ（Minusil 30）50容積%を含む分散物が得られた。この分散物の表N表に示される若しく高い粘度はその分散物が凝集されていることを明らかに証明するものである。

#### 比較例 N-Q

これらの例は実施例37-39及び比較例Mに記載の組成物においてシリカ充填剤を使用しない場合について示すものである。用いた硬化条件は実施例37と同じである。

結果を表N表に示す。

表 N 表

	組 成 物	1 rpm, 20°Cにおける ブルックフィールド 粘度	機 械 的 性 質		
			曲げ弾性率 QN <sub>m</sub> <sup>-2</sup>	曲げ強度 MN <sub>m</sub> <sup>-2</sup>	衝撃強度 KJ <sub>m</sub> <sup>-2</sup>
実施例37	ステレン中の50%低酸価ポリエステル： 50容積%シリカ + シラン	50 ポイズ	11.9	113	2.7
比較例N	50%低酸価ポリエステル+ステレン： シリカ使用せず	0.9 ポイズ	2.5	90	試験せず
比較例L	ステレン中の50%高酸価ポリエステル： 50容積%シリカ + シラン	750 ポイズ	----	試験せず	----
比較例O	50%高酸価ポリエステル+ステレン： シリカ使用せず	0.6 ポイズ	----	試験せず	----
実施例38	ステレン中の30%低酸価ポリエステル： 50容積%シリカ + シラン	12.7 ポイズ	12.5	101	4.2
実施例39	ステレン中の30%低酸価ポリエステル： 50容積%シリカ	6.5 ポイズ	12.2	99	2.0
比較例P	ステレン中の30%低酸価ポリエステル： シリカ使用せず	0.2 ポイズ	充分に硬化しなかつた（1%遊離ステレン）		
比較例M	ステレン中の30%高酸価ポリエステル： 50容積%シリカ	700 ポイズ	試験せず		
比較例Q	ステレン中の30%高酸価ポリエステル： シリカ使用せず	0.1 ポイズ	充分に硬化しなかつた（17%遊離ステレン）		

第IV表の結果から、二官能価の酸基を含む可能性の小さい低酸価ポリエステルは高酸価ポリエステルよりもはるかに低粘度の分散物を与えることが明らかである。硬化時に実施例37、38及び39の流動性組成物はマトリックス重合体より強い複合材を形成させる。この効果は30%不揮発分のポリエステル組成物の場合に最も顕著である。というのは、充填剤を含まない30%不揮発分ポリエステルは均質な固体で硬化さえしないからである。

#### 実施例 40

本例及び実施例41-42はメタル メタクリレート及びエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物から誘導されるマトリックス重合体の使用について説明する。

37 $\mu$ /gの表面積及び次の粒度分布:

5ミクロン以下の粒子, — (40%)

10ミクロン以下の粒子, 数により99.9%  
(81%)

50ミクロン以下の粒子, — (100%)

多を含む複合材のシートにした。その物理的及び機械的性質を第V表に示す。第V表において粘度は20℃においてボイズで表わしたものである。剪断増粘性又は剪断減粘性組成物の場合に二つの粘度値(a)及び(b)が示されるが、(a)はB型スピンドルを用いて2 r.p.mで測定したものであり、(b)は同じスピンドルを用いて20 r.p.mで測定したものである。実質的にニュートン流れの組成物の場合には粘度値は唯一つ示すが、これは2 r.p.mで測定した値である。

上記の方法で用いたエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物は下記の成分を135~140℃において還流下で1 $\frac{1}{2}$ 時間加熱することにより製造した:—

Epikote	100g	720 部
酢酸ブチル		500 部
ヒドロキノ		0.1 部
ジメチル アミノ エタノール		2 部
メタクリル酸		70 部

かくして、エポキシ樹脂中に存在するエポキシ基

をもつ微細 $\beta$ -クリストパル石シリカ1640部を、メタル メタクリレート120部とEpikote 100g(エピクロルヒドリンとジフェニロールプロパンとの分子数約1800の縮合生成物についての登録商標)として知られるエポキシ樹脂のビス(メタクリル酸)付加物のメタル メタクリレート中の50%溶液480部との混合物中に、後記の分散剤溶液40部の存在下で分散させた。この分散は実験室用の高速度トランス キャビテーション分散機(Torrance Cavitation Disperser)を用いて行ない、単量体/付加物混合物を攪拌する間にシリカを徐々に添加し、最後に分散機を1000 r.p.mで30分間作動させてこの操作を完結させた。かくして得られた流動性分散物の粘度をB型粘度計、マルテスビード モデルRVF(Brookfield Engineering Laboratories 社製)により測定した。この分散物の一部にPerkadox Y16開始剤を単量体/付加物含量に基づき2%溶解し、減圧下で脱気を行ない、ついで50℃で2時間、80℃で2時間成形してシリカ54%含量

の90%をメタクリル酸によりエステル基に転化させた(酸価測定により認められる)。ついで溶剤を減圧下で70℃において除去し、残留物をメタル メタクリレート中に溶解して50%溶液を得た。

上記の方法で用いた分散剤溶液は次のようにして調製した。前述のエポキシ樹脂付加物の製造をメタクリル酸の量を50部に減少させて行つた。得られた生成物に溶剤を除去せずにP-ニトロ安息香酸33部及びジメチル アミノエタノール1部を添加した。この混合物を還流下で135~140℃で2 $\frac{1}{2}$ 時間加熱し、ついで溶剤を真空下で70℃で除去した。形成された分散剤をメタル メタクリレート中に溶解して50%溶液を得た。

#### 比較例 R

実施例40の方法を分散剤の溶液を使用せずに反復した。得られた分散物の粘度測定からそれは実質的に剪断増粘性を示すことが認められた。結果を第V表に示す。

## 実施例 41

実施例40の方法を、シリカを1000 r.p.mで30分間分散させる最終工程の直前に、シリカ/単量体/付加物の混合物2240部にアーマタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン及び水をそれぞれ4部及び1部の割合で添加して反復した。結果を表V表に示す。

表 V

実施例 No.	組成物	流動性組成物の 粘度		複合材の性質		
		(a)*	(b)*	曲げ弾性率 GN <sup>m</sup> -2	曲げ強度 MN <sup>m</sup> -2	衝撃強度 KJ <sup>m</sup> -2
40	分散剤使用	25	129	12.0	88.5	4.0
比較例B	分散剤使用せず	100	240	13.7	109	5.4
41	分散剤と界面活性剤使用	32	89	12.5	130.7	6.6

\* (a) B型スピンドルNo.2を用いて測定  
(b) B型スピンドルNo.5又は6を用いて測定

表V表に示される結果により、重合体状分散剤を用いて得られる硬化性組成物の流動性における著しい改良及び充填剤の分散工程中に界面結合剤を配合させることによつて流動性が更に改良されることが実証される。

## 実施例 42

実施例40の方法を、微細シリカ/640部、メタルメタクリレート/20部、エポキシ樹脂付加物の50%溶液310部、後記の分散剤溶液170部及び水1部を原料として反復した。得られた分散物は(a)66ポイズ(スピンドルNo.3)及び(b)378ポイズ(スピンドルNo.6)の粘度を有していた。硬化板素材はシリカ54.0容積%を含み、曲げ弾性率15.1 GN/m<sup>2</sup>、曲げ強度154 MN/m<sup>2</sup>及び衝撃強度7.9 KJ/m<sup>2</sup>を有していた。

この方法で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。実施例40においてエポキシ樹脂付加物の製造について記載した方法を、メタクリル酸の量を5.0部に減少させて行つた。付加物の50%溶液にアミノプロピル トリメトキシシラン

5.5部を添加し、得られた混合物を一晩放置させて付加物の残留エポキシ基とシラン誘導体のアミノ基との反応を完結させた。

## 実施例 43

本例はステレンとクロロフェニルマレイミドに基づく重合系について説明する。

クロロフェニルマレイミド312部を若干加熱しつゝステレン208部中に溶解してモル比1:3の共単量体混合物を得た。これに後記の分散剤の50%溶液26部を添加し、ついで実施例40に記載の微細シリカ1410部を添加した。このシリカを実施例40と同様に分散させ、1000 r.p.mにおける最終分散工程の直前にアーマタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン3.5部及び水0.7部を添加した。かくして粘度9ポイズの流動性分散物が得られ、これを実施例40と同様に硬化してシリカ53.7容積%を含む複合材のシートを得た。

本例で用いた分散剤溶液は次のようにして得た。ブタノール0.85部、グリシジルメタクリレー

ト2.0部及びヒドロキシイソプロピル メタクリレート/7.8部の3.0℃に加熱した混合物に、メタクリル アミド2.5部を溶解を助長させるための若干量の水と共に添加した。ついでステレン/3.2部、2-エチルヘキシルアクリレート20.1部及び第3級ブチル ペルベンゾエート0.5部を添加した。キシレン42.2部を還流温度(140℃)に加熱し、これに前述の単量体混合物を3時間かけて供給し、1時間後更に第3級ブチルペルベンゾエート0.1部を添加した。還流温度での加熱を混合物の固体含量が49-51%になるまで続行した。ついで混合物を110℃に冷却し、p-アミノ安息香酸0.6部及びArmeen DMCD (ジメチルココアミンについての登録商標)0.1部を添加した。還流温度での加熱を再び開始し、混合物が0.5 mP KOH/9より小さい粘度を有するまで続行した。ついでキシレンを真空蒸留により除去し、残留固体混合物をステレン中に溶解して50%溶液を得た。

上昇し、水性抽出物3/4ccが除去された。生成物を濾過して低粘度シロップを得た。ついで実施例40に記載の微細シリカ/210部、該シロップ/25部、メチルメタクリレート375部及び実施例18に記載のメチル メタクリレート-ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体分散剤20部から実施例40に記載の方法により分散物を調製した。得られたきわめて流動性の分散物の性質及びこの分散物の硬化により形成されたシリカ48.0容積分を含む複合材の性質を第VI表に示す。

#### 実施例 45

実施例44の方法を、1000 r.p.m.における30分間の最終分散工程の直前に、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン5部及び水1.2部を添加して反復した。得られた分散物及びそれから形成された複合材の性質を第VI表に示す。

#### 比較例 T

実施例44の方法を共重合体分散剤を使用せず

#### 比較例 S

実施例43の方法を分散剤溶液を使用せずに反復した。シリカをわずかに2容積分添加すると、分散物はきわめて稠密性となり成形できなかつた。

#### 実施例 44

本例及び実施例45はヒドロキシエチル メタクリレートとメラミン-ホルムアルデヒド樹脂との反応生成物と共重合されたメチルメタクリレートに基づく重合系の使用について説明する。

パラホルムアルデヒド180部、メラミン/26部、n-ブタノール/85部及び水200部との混合物を1/2 N水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 9.0に調節し、ついで還流下で30分間加熱した。この混合物にヒドロキシエチル メタクリレート(これは混合物のpHを4.5に低下させるに十分な遊離メタクリル酸を含む)780部、ヒドロキノン0.5部及びトルエン200部を添加した。得られた混合物を加熱し、水をダイアンアンドスターク分離剤を用いて蒸留により除去した。3時間の蒸留中、混合物の温度は88℃から120℃に

反復した。得られた分散物はシリカの添加中に急速に稠密性となりかつわずかに6.6容積分のシリカを配合できるにすぎなかつた。この分散物及び形成された複合材の性質を第VI表に示す。

第 VI 表

実施例 No.	組成物の型	流動性組成物の粘度 ポイズ	複合材の性質		
			曲げ弾性率 GN/m <sup>2</sup>	曲げ強度 MN/m <sup>2</sup>	衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>
44	分散剤使用	0.85	12.33	81.9	3.21
45	分散剤+ 界面結合剤	0.74	11.81	119	3.33
比較例 T	分散剤も 結合剤も 使用せず	6.5	11.48	66.9	3.14

この場合にも上記の結果から、重合体状分散剤及び更に界面結合剤を配合させることにより得られる硬化性組成物の流動性及び形成される複合材の性質が顕著に改良されることが認められる。

## 実施例 46

本例は重合体マトリックスの基剤としてメタルメタクリレートとビニリデン末端ウレタンプレポリマーとの共重合体の使用について説明する。

Desmodur<sup>®</sup>N(三官能鎖イソシアネートとしての登録商標)400部をメタルメタクリレート686容量部中にハイドロキノン0.1部及びジブチル錫ジラウレート1.0部と共に溶解し、これにヒドロキシエチルメタクリレート286部を45分間に徐々に添加し、混合物を更に90分間放置させる(この間に温度は約50℃に上昇することによってプレポリマーを製造した。

次に分散物を、実施例40に記載の微細シリカ1340部、上記のプレポリマー220部、メタルメタクリレート220部、後記の分散剤溶液60部及び水1.2部から実施例40に記載の方法により調製した。この分散物はわずか2.0ポイズの粘度をもつきわめて流動性のものであり、容易に成形加工によりシリカ53.3容量分を含有しかつ曲げ弾性率12.0 $\times$ GN/m<sup>2</sup>、曲げ強度129.6

MN/m<sup>2</sup>及び衝撃強度6.75KJ/m<sup>2</sup>の優れた機械的性質を有する複合材を与えた。

この方法で用いた分散剤溶液はDesmodur<sup>®</sup>N480部をメタルメタクリレート806部中にハイドロキノン0.1部及びジブチル錫ジラウレート1.0部と共に溶解し、ついでヒドロキシエチルメタクリレート260部を45分間かけて添加し、混合物を更に $\frac{1}{2}$ 時間放置せしめ、最後に $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン72部を添加し、得られた混合物を一晩放置することによって調製した。

## 比較例 U

実施例46の方法を、分散剤溶液を使用せずかつプレポリマー及びメタルメタクリレートの量を各々250部に増加させて反復した。得られた分散物はきわめて粘稠で成形できなかつた。

## 実施例 47

本例はポリステレンに基づく重合体マトリックスを、分散剤及び界面結合剤の存在下における微粉砕により得られた充填剤と共に使用する場合を

説明する。

粗い $\beta$ -クリストパル石シリカ1264部、ステレン497部、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン3.3部、水1.0部及び後記の共重合体分散剤のステレン中の25%溶液50部を実施例46に記載の方法によりボールミル中で粉砕した。得られた分散物はシリカ50.0容量分を含み、わずか0.6ポイズの粘度を有していた。

ここで用いた分散剤はシスー1:4-ポリイソブレンとポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)との重量比1:1のブロック共重合体(両重合体ブロックは分子量10000を有する)である。

## 比較例 V

実施例47の方法を分散剤溶液及びシラン誘導体を使用せずかつステレンの量を540部に増加させて反復した。得られた分散物はシリカ50.0容量分を含むが、粘稠で著しく流動性であつた。

## 実施例 48

本例及び実施例49と50はメタルメタクリレ

ートに基づく重合系で無機充填剤として硫酸バリウムを所用する場合について説明する。

Blanc Fixe(表面積3.5m<sup>2</sup>/g、平均粒度0.5~0.6ミクロンの沈降硫酸バリウム)1700部をメタルメタクリレート500部及び実施例46に記載の共重合体分散剤20部中に実施例40に記載の方法を用いて分散させた。かくして、Blanc Fixe48.6容量分を含むきわめて流動性分散物(粘度2.5ポイズ)が得られた。

## 実施例 49

実施例48の方法を、共重合体分散剤として実施例48に記載の分散剤18部を使用しかつBlanc Fixeの量を2330部に増加させて反復した。得られた分散物は充填剤50%容量分を含みかつ(a)33ポイズ(スピンドルNo.4)及び(b)140ポイズ(スピンドルNo.7)の粘度を有していた。この分散物の硬化により得られた複合材は曲げ弾性率12.0 $\times$ GN/m<sup>2</sup>、曲げ強度44.1MN/m<sup>2</sup>、衝撃強度1.68KJ/m<sup>2</sup>を有していた。

## 実施例 50

実施例 47 の方法を、Blanc Fixe を全部添加した後メタクリル酸 5 部を添加して反復した。この添加時に分散物の流動性の迅速な実質的增加が認められた。この分散物はわずかに 1.0 ポイズの粘度を有し、その硬化により形成された複合材は曲げ弾性率 8.98 GN/m<sup>2</sup>、曲げ強度 48.9 MN/m<sup>2</sup>、衝撃強度 1.93 KJ/m<sup>2</sup> を有していた。この分散物の改良された流動性は分散剤共重合体中の第 3 級アミン定着基の相応するメタクリル酸塩基への転化によるものであるといえる。

#### 比較例 W

実施例 48 の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。メチルメタクリレートにわずかに 5 容量分の Blanc Fixe を添加した後に、分散物は更に充填剤を添加できない程ダイラタント (dilatant) 性になった。

#### 実施例 51

本例及び実施例 52 では、重合体マトリックスステレン-ジビニルベンゼン-モノブタマレエート共重合体から得た。

つた。

第 VII 表

実施例 No.	組成物の説明	流動性組成物の粘度ポイズ	複合材の性質		
			曲げ弾性率 GN/m <sup>2</sup>	曲げ強度 MN/m <sup>2</sup>	衝撃強度 KJ/m <sup>2</sup>
51	分散剤使用	1.0	4.0	16.8	1.7
52	分散剤+界面結合剤	1.0	2.0	13.3	2.8

#### 実施例 53

次の粒度分布：

20 ミクロン以上の粒子	17 重量%
10 ミクロン以上の粒子	30 %
5 ミクロン以上の粒子	53 %
2 ミクロン以上の粒子	72 %

をもつ炭酸カルシウム白亜地 16 970 部を、実施例 18 に記載の共重合体分散剤 17 部を含むメチルメタクリレート 300 部中に実施例 40 に記載の方法を用いて分散させた。得られた分散物は (a) 1.2 ポイズ (スピンドル No. 8) 及び (b)

実施例 40 に記載の微細シリカ 1300 部を、ステレン 180 部、ジビニルベンゼン (エチルビニルベンゼン中の 54 % 溶液として) 20 部、モノブタマレエート 340 部及び実施例 18 に記載の共重合体分散剤 17 部中に実施例 40 に記載の方法を用いて分散させた。

かくして得られたシリカ 50 容量分を含む分散物の性質及びその脱気及び硬化により得られた無傷の成形シートの性質を第 VII 表に示す。

#### 実施例 52

実施例 51 の方法を、1000 r.p.m. における最終分散工程の直前に混合物に  $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 部及び水 1 部を添加して反復した。得られたシリカ 50 容量分を含む分散物及び形成された硬化複合材の性質を第 VII 表に示す。

#### 比較例 X

実施例 51 の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。シリカをわずかに約 42 容量分配合した時に分散物はきわめて粘稠となり成形できなかった。

31.5 ポイズ (スピンドル No. 3) の粘度をもつ流動性のものであつた。これを脱気し成形して充填剤含量 55.4 容量分の複合材シートを容易に得た。

#### 実施例 54

実施例 53 の方法を、炭酸カルシウムの完全添加後にメタクリル酸 5 部を添加して反復した。これは分散物の流動性を増加させ、その粘度は (a) 69 ポイズ (スピンドル No. 8) 及び (b) 1.3 ポイズ (スピンドル No. 3) であり、それはより容易に脱気かつ成形できた。

#### 比較例 Y

実施例 53 の方法を共重合体分散剤を使用せずに反復した。得られた分散物の高粘度のため炭酸カルシウムはわずかに約 40 容量分しか配合できなかった。

#### 実施例 55

実施例 40 に記載の微細シリカ 1600 部を、ブタマレエート 300 部、ポリプロピレングリコールジメタクリレート 0.5 部、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 5.5

部、水の7部及び分散剤としてのブチルアクリレートとジメチルアミノエチル メタクリレートとの90/10共重合体13部中に実施例40に記載の方法により分散させた。かくして、シリカ37.7容積多を含む粘度0.7ポイズの分散物が得られ、これは容易に脱気し成形して複合材のシートに形成された。

#### 実施例56

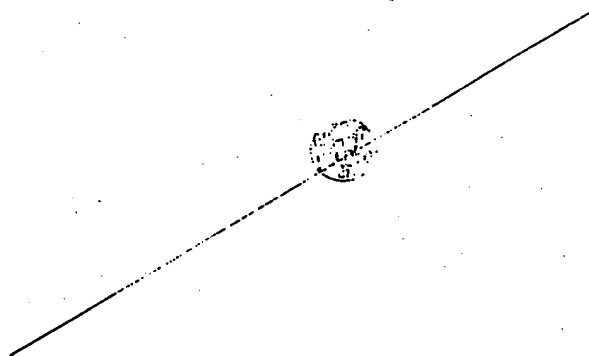
本例は複合体マトリックスをエポキシ含有プレポリマーの閉環付加重合により形成させた複合材の製造について説明する。

"Epikote" 828 (Shell Chemical 社の登録商標；ジフェニルプロパンとエピクロルヒドリンとの反応により生成されるジエポキシド) 40部を Epoxide No. 8 (Proctor and Gamble 社製の  $\text{Q}_2-14$  一価アルコールのグリシジル エーテルの混合物) 60部及び後記の分散剤5部と混合した。この混合物中に $\beta$ -クリストバル石炭砂24.5部をトランス キヤピテーション分散機を用いて分散させた。かくしてシリカ50容積多を含む流動性分散

物(粘度24ポイズ)が得られた。この分散物100部をジエチレン テトラミン3部の添加により重合させて硬質強靱な複合材を得た。

本例で用いた分散剤は"Epikote" 828の100部をp-ニトロ安息香酸10部とジメチルアミノエタノール1部の存在下で140~150℃で30分間反応させることによつて製造した。

上記の方法において分散剤を使用せずに得られた同様の分散物ははるかに粘稠であり、従つて満足できる複合材に成形するのがより困難であつた。



#### 比較例7

特開昭48-68683号公報(特公昭44-3503号)には、ビニルモノマー中に、該ビニルモノマーに可溶性のポリマーの存在下に2~30容積多の無機充填剤粒子、例えば酸化チタン、シリカなどを機械的に分散させて均一な原料分散液を作り、それから、塊状重合を行うことにより、無機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物を製造する方法が記載されてある。そのビニルモノマーの例としては、ステレン、あるいはステレン及びステレンと共重合できるモノマー例えば $\alpha$ -メチルステレン、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルなどが挙げられ、ビニルモノマーに可溶性のポリマーの例としては、ポリステレン、ステレン- $\alpha$ -メチルステレン共重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリブタジエンなどが挙げられる。この従来技術では、原料分散液に機械的な分散操作を施して無機充填剤を十分に分散しうる機械的エネルギーを加え、こうしてビニルモノマー媒質中に一旦、均

一に分散された充填剤粒子について、ビニルモノマーに可溶性のポリマーを使用、溶解させて得ることにより、充填剤粒子の良好な分散を保つための増粘作用を得ている。しかし、余りに多くのポリマーを使用すると、原料分散液の粘度が極めて高くなり、通常のポンプで投入できない欠点があると記載される。上記の特開昭公報の従来技術におけるポリマーは、その分子全体がビニルモノマー媒質中に可溶性であつて、ビニルモノマー媒質中に溶解することによりビニルモノマー媒質の粘度を増加させる増粘剤として働き、粘度上昇により分散粒子の沈降を防ぎ、分散を保つ作用効果を得る。この点で、本発明における複合体状分散剤とは作用効果が相違する。本発明における複合体状分散剤は容易的に多量の無機充填剤を配合した混合物を流動性にし且つ分散液状に転化し、その分散液の粘度を不当に増大させない場所をもつと共に、上記の従来技術で達成できなかった明らか大きな経済的割合で配合された充填剤粒子を均一に分散させることができ且つ良好な分散を保



ち得る利点を有する。このことを例証するために次の実験を行つた。

すなわち、前記の調製例に示した各成分を混合して組成物を作るために、各成分を、直径9mmのステアタイト製ボールを充填した容積2.5mlのボール・ミルの中で混合させた。各々の実験では重合性の有機液体（ビニルモノマー）としてスチレンを用い、また無機充填剤としては酸化チタン（TiO<sub>2</sub>、英国ブリチッシュ・チタン・プロダクツ社製の商品名Tioxide R-TU-30のもの）を用いた。用いた“分散剤”は、特開昭48-48683号の方法による比較実験ではポリスチレン（米田ダウ・ケミカル社製のStyron 686/7）であり、本発明による実験の場合には、前記の実験例18で用いた重合体状分散剤（すなわちメチル・メタクリレートとジメチルアミノエチル・メタクリレートとの（75：5）共重合体）である。各々の実験では、“分散剤”をスチレンに溶解してから、ボール・ミルにかけた。充填剤を加えられた場合物をボール・ミルで2時間混ぜ、得られた分散液の粘度を測定した。その結果を次表に示す。

表 1

分散剤	スチレン	TiO <sub>2</sub>		ポリスチレン		重合体状分散剤		フルックフイーノード 粘度 (スピンドル 2: 6 RPM) (センチポイズ)
		配合量 (g)	配合率 (%)	配合量 (g)	配合率 (%)	配合量 (g)	配合率 (%)	
1(比較)	386.5	80.5	71.8	15.0	22.5	4.5	-	125
2(比較)	370.8	71.0	109.7	25.0	18.1	4.0	-	275
3(比較)	326.3	37.7	319.0	60.0	19.0	2.3	-	ペーストで測定不能 (15000センチ ポイズ以上)
4(本発明)	326.9	37.7	319.0	60.0	-	19.0	2.3	138

上記の結果から、充填剤の配合量が60重量%（はゞ55容積%に相当）である場合、特開昭48-68683号の方法によると、流動性がなくて簡単に取扱えない固いペースト様混合物しか得られないが、これに対して、本発明によると、分散液状組成物が得られ、その粘度が非常に低く流動性であり、特開昭48-68683号の方法で15重量%の充填剤を配合した時と大して違わない粘度値を示した。

(b) 単體メチル・メタクリレート中にシリカ粉末（平均粒径10ミクロン以下）を混合させた混合物を製造するに当つて、本発明による重合体状分散剤として上記(a)の実験で用いた15重量%のメチルメタクリレート/ジメチルアミノエチルメタクリレート（75：5）共重合体を配合した。比較の“分散剤”としては、15重量%のスチレン/アクリロニトリル（75：25）共重合体を用いた。従前はメチルメタクリレート単體（MMA）に可溶性であるが、シリカ粒子表面に保留する基（又は成分）を含有しない単純なランダム共重合

体である。これら“分散剤”を先ずメチルメタクリレートに溶解してから、シリカ粉末を加え、更に撹拌器付きフラスコ内で混合させた。得られた混合物について粘度を測定した。結果を次表に示す。

実 験	MNA	シリカ 粉末	分 散 剤		重 量 %	分散液状、 分散液が得られず、 流動性のないペースト状
			本発明に用いる重合 体状分散剤として のメタルメタクリレ ート/ジメチルアミ ノエチルメタクリレ ート共重合体	スチレン/アクリ ロントリルの単独 ランダム共重合体		
1(本発明)	49	50	1.0	-		分散液状、 $<100\%P$
2(比較)	49	50	-	1.0%		分散液が得られず、 流動性のないペースト状

上記の表から明らかなように、単純なスチレン／アクリロニトリルのランダム共重合体では、高い容積の合量で充填剤（シリカ）を配合する場合に、充填剤を均一に分散させ且つ良好な分散を保つ作用を全く欠除している。

⑦發明者

イギリス国、バークシャー、ウインドソー、クレバー・パーク、22

イギリス国、チエシヤー、ストックポート、ウオーレー・ブリッジ、トッドブルック・クロス、2

## 手続補正書(自発)

昭和59年7月23日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第129390号

## 2. 発明の名称

無機充填剤を含む有機重合体成形物品

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 イギリス国・ロンドン市・エス・ダブリュ・1・ミル  
バンク・イムペリアル・ケミカル・ハウス  
(当地その他表示なし)名 称 イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
リミテッド

## 4. 代理人

〒105 住 所 東京都港区西新橋1丁目1番15号  
物産ビル別館 電話(591)0261

(6645) 氏 名 八 木 田 茂



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁/5行の「成形特性」を削除して「特性及び加工特性」を挿入する。

(2) 同第3頁6行の「成形」の次に「型中で」を挿入する。

(3) 同第5頁20行の「固体……として、」を削除する。

(4) 同第8頁2行の「流動性に」を「流動性が」と補正する。

(5) 同第8頁5行の「固い」の次に「凝集した」を挿入する。

(6) 同第9頁6行の「良い」の次に「分散液状の」を挿入する。

(7) 同第10頁/3行の「成る」の次に「混合物を」を挿入する。

(8) 同第11頁/9行の「安定」の次に「化」を挿入する。

(9) 同第16頁2行の「物品」の次に「を」を

挿入する。

(10) 同第18頁/1行の「液」を「剤」と補正する。

(11) 同第21頁2行の「メタクリロ」の次に「ニ」を挿入する。

(12) 同第23頁20行の「め」を削除する。

(13) 同第25頁/1行の「本」の次に「発明の成形物品を作る原料として用いる成形用」を挿入する。

(14) 同第25頁/8行の「本発明」の次に「で原料として用いる成形用」を挿入する。

(15) 同第28頁9行の「本発明」の次に「で用いる成形用」を挿入する。

(16) 同第28頁/7行の「本発明の」を削除して「成形用」を挿入する。

(17) 同第28頁/9~20行の「発明の硬化性」を削除する。

(18) 同第30頁/2行の「粒子」の次に「の」を挿入する。

(19) 同第31頁/4行の「色々で」の次に「あ

り」を挿入する。

(20) 同第31頁/6行の「本発明」を削除して「成形用」を挿入する。

(21) 同第31頁/7行の「本発明組成物の」を削除する。

(22) 同第32頁/9行、第34頁6行、第55頁/1行の「本発明の」を「本発明で用いる成形用」と補正する。

(23) 同第45頁/1行の「関連」を削除して「親縁性」を挿入する。

(24) 同第48頁8行の「溶媒」の次に「和され」を挿入する。

(25) 同第48頁/7行の「異的」の前に「特」を挿入する。

(26) 同第52頁2行の「グラクト」を削除して「グラフト」を挿入する。

(27) 同第54頁/9行、第60頁/9行、第61頁8行、第62頁2行及び/1行、第65頁/7行、第66頁/1行及び/7行、第67頁5行の「による」を削除して「で用いる」を挿入する。

(28) 同第57頁末行～第58頁1行の「(第三の本発明)」を削除する。

(29) 同第58頁7行の「つく」の次に「す」を挿入する。

(30) 同第64頁4行及び9行の「本発明による」を削除する。

(31) 同第67頁15行の「本発明によると」を削除する。

(32) 同第68頁5行及び末行、第69頁13行、第71頁10行、第77頁13行の「による」を削除して「で用いる」を挿入する。

(33) 同第69頁19行、第71頁4行、第732行、の「による」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(34) 同第71頁18行の「流動硬化性」を削除して「原料の成形用」を挿入する。

(35) 同第74頁7行の「の硬化」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(36) 同第74頁18～19行の「の流動性硬化」を削除して「で用いる成形用」を挿入する。

(37) 同第75頁5行、第76頁5行、第76頁8～9行の「流動性」を削除して「成形用」を挿入する。

(38) 同第75頁10行及び第76頁3行の「本発明の硬化性」を削除して「成形用」を挿入する。

(39) 同第75頁16行及び第79頁15行の「硬化」を削除して「成形用」を挿入する。

(40) 同第79頁16行の「製品」の前に「成形」を挿入する。

(41) 同第80頁9行～第83頁2行の記載を下記の通り補正する。

#### 「実施例1」

本例はシリカ粒子表面への係留を行う第4級アモンニウム基を含むアクリル系共重合体を重合体状分散剤として用いて、メチルメタクリレートと石英シリカとから流動性分散液状の成形用組成物を製造し成形することに関するものである。

用いる石英シリカは、窒素吸着法により測定して $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもち且つ次の粒径分布：  
10ミクロン又はそれ以下の粒子が個数で算えて99.999%

(但し重量で99.5%)

5.0ミクロン又はそれ以下の粒子。

(合計100.00重量%)

をもつ乾式粉碎及び空気分級された微細石英シリカ(Pennsylvania Glass Sand社製のMinusil 5)である。ゲル透過クロマトグラフィー(G.P.C.)により測定して分子量として20,000のMWをもつ共重合体状分散剤(メチルメタクリレートの81.4部と、エチルアクリレートの9.6部と、ベンジルクロライド4.2部で第4級化されたジメチルアミノ-エチル-メタクリレートの4.8部とよりなる共重合体)の1.7重量%(シリカに基づき)を存在させながら、また低分子量結合剤として $\alpha$ -メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシランの1.8重量%(シリカに基づき)を存在させながら、前記のシリカを単量体メチルメタクリレート(重合抑制剤・Topanol・A<sup>®</sup>の100ppmを含むもの)中に混合物全体の中のシリカの配合率が重量で67%になるような割合で分散すると、極めて流動性に富み凝集していない分散液(20℃にお

けるFord #4カップを用いた測定粘度は1/5秒より小さいもの)を得た。この分散液はシリカを67重量%(50容量%相当)含むものである。

この分散液の100重量部を成形用組成物として用い、これを100℃に加熱し、ついで窒素に冷却し、商品名・Perkadox・Y/6の重合開始剤の0.6部(単量体に基づき2%)を添加した。重合を開始させた分散液を商品名Melinexのフィルムで内張りした平板状の金型中に注入し、50℃で2時間、80℃で2時間加熱して重合、硬化(キュア)させた。かくして得られた圧型成形品のシートはきわめて光沢があり、表面傷がなく、50容量%に相当する量のシリカを含有し、かつ12.6GN/m<sup>2</sup>の曲げ弾性率、110MN/m<sup>2</sup>の曲げ強度及び6.0KJ/m<sup>2</sup>のシャルピー衝撃強度(切欠きなし)を有していた。

但し前記において、・Topanol・Aは2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールのI.C.I.社の登録商標である。

また、・Perkadox・Y/6はビス(4-tert-

ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートのAKZO-Novadel社の登録商標である。

“Melinex”は二軸配向されたポリ(エチレンテレフタレート)のシートのI.C.I.社の登録商標である。

#### 実施例 2

実施例1を、シリカの割合を増加させて同様に反復した。すなわち、実施例1と同じ諸成分を用いたが、但しメチルメタクリレートを減量して反復すると、20℃で19秒の測定粘度(Ford #4カップ使用)をもち69重量%のシリカを含む分散液を得た。これを実施例1と同様に重合硬化すると、52.5容量%のシリカを含み、12.4GN/m<sup>2</sup>の曲げ弾性率及び110MN/m<sup>2</sup>の曲げ強度をもち傷のない、光沢のあるシート状成形品を得た。」

(42) 同第84頁10行の「状」を削除する。

(43) 同第85頁4行の「高粘度のため」を削除する。

(44) 同第87頁3行、12行、14行；第88頁4行(2ヶ所)、6行、19行；第89頁8行、

第90頁3行、5行、8行、13行及び14行(2ヶ所)の「物」を「液」と補正する。

**ORGANIC POLYMER FORMED PRODUCTS CONTAINING INORGANIC FILLER****Patent number:** JP60084364**Publication date:** 1985-05-13**Inventor:** PIITAA JIYOOJI OZUBOON; DEZUMONDO  
UIRUFURIIDO JIYON OZ; BARI JIYON TOOPU**Applicant:** ICI LTD**Classification:****- international:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;  
C08L63/10; C08F2/44; C08G2/00; C08G65/00;  
C08L33/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08F2/44; C08K9/04;  
C08L101/00**- european:** C08F2/44; C08G2/10; C08G65/02; C08L33/04;  
C08L63/10**Application number:** JP19840129390 19840625**Priority number(s):** GB19740023751 19740529**Also published as:**NL7506347 (A)  
LU72589 (A)  
JP51005383 (A)  
GB1493393 (A)  
FR2273040 (A1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP60084364

Abstract of corresponding document: **GB1493393**

The mixture contains an organic liquid which is polymerisable to form a solid polymer and whose viscosity at the moulding or forming temperature of the mixture is not more than 5 Pa.s. Dispersed in this liquid by means of a polymeric dispersant are finely divided particles of at least one inorganic filler in a proportion of at least 20 % by volume, if desired up to 90 % by volume, based on the total volume of the mixture. The dispersant keeps the filler particles in the polymerisable liquid in the state of a stable, deflocculated dispersion. The dispersant has in the molecule at least one chain-like component which is solvated by the polymerisable liquid and additionally contains at least one grouping which is capable of association with and attachment to the filler particles. The mixture is prepared by dispersing the particulate inorganic filler in the polymerisable organic liquid in the presence of the polymeric dispersant. Owing to the low viscosity of the mixture, it can be made into complicated shapes simply by casting and then be cured to form corresponding shaped articles composed of a composite multicomponent material in which the particulate inorganic filler is dispersed as a reinforcing material in an organic polymer matrix. Mouldings constructed in this way are obtainable in a simple manner and exhibit improved mechanical properties.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-84364

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月13日

C 08 L 101/00

C 08 F 2/44

C 08 K 9/04

CAL

7102-4J

6681-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全44頁)

⑭ 発明の名称 無機充填剤を含む有機重合体成形物品

⑮ 特 願 昭59-129399

⑯ 出 願 昭50(1975)5月29日

⑰ 特 願 昭50-63574の分割

優先権主張 ⑱ 1974年5月29日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 23751

⑳ 発 明 者 ビーター・ジョージ・ イギリス国、バツキンガムシャー、バーン・エンド、コレ  
オズボーン ス・エンド、リバーサイド、5㉑ 出 願 人 イムペリアル・ケミカル イギリス国、ロンドン市、エス、ダブリュ、1、ミルバン  
ル・インダストリー ク、イムペリアル・ケミカル・ハウス  
ス・リミテッド㉒ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無機充填剤を含む有機重合体成形物品

## 2. 特許請求の範囲

1. 重合すると固体重合体を生成し得て且つ本組成物を成形する際の温度では50ポイズ以下の粘度を示す重合性の有機液体(A)と、この有機液体中に分散された剪断弾性率が5GN/m<sup>2</sup>以上の少くとも一つの無機充填剤の微細粒子(B)と、重合体状分散剤(C)とから成る組成物であつて、無機充填剤の微細粒子(B)は本組成物全体のうちの35%~90%(容積)の量を占め、該組成物中に存在する無機充填剤微細粒子のすべて又は実質的すべての最大粒径が100ミクロンを超えることがなく、該粒子の個数で算えて粒子の少くとも95%が10ミクロン以下の粒径をもち、しかも該粒子の表面積が30ml/cc乃至1ml/ccの範囲にあるものであり；更に重合体状分散剤(C)は重合性の有機液体(A)により溶解和されて該有機液体に可溶性である分子重500以上の鎖状成分の少くとも一つ(D)と、

無機充填剤微細粒子(B)の表面に吸着される又は化学的に結合される基又は成分の少くとも一つ(E)とを分子中に含有する重合体状物質であり、さらにこの重合体状分散剤(C)は、分散された無機充填剤微細粒子(B)の粒子総表面積に基づいて少くとも0.01g/mlの量で配合されてあり、充填剤微細粒子(B)が重合性の有機液体(A)中で安定な非凝集状態に保持されてある分散安定性の良い分散液状で高含量の無機充填剤微細粒子を含む流動性の組成物を重合、硬化して作られた成形物品。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は無機充填剤微細粒子を重合性の有機液体状単量体に配合して多量に含みながらも分散安定性が良く且つ流動性をもつ分散液状で硬化性の組成物を重合、硬化してなる成形特性の優れた成形物品に関する。本発明の成形物品は、原料組成物を成形型の中で重合、硬化させることによつて、固さ(stiffness)と強度と強靱性(toughness)とを兼ね具えて且つ良好な耐摩耗性及び耐火性の如き他の有用な性質を有すると共に、表面に亀裂の

料の成形物品となるものである。更に  
と、本発明は、少くとも一種の無機充  
粒子を重合性の有機液体、すなわち液  
体の中に重合体状分散剤の存在下に  
度で分散させてなる流動性のある重合、  
有機単量体組成物を、成形、重合、硬  
により、有機重合体を成形物品のマト  
matrix、母材)として含み、またそのマ  
中に分散、結合されて強硬化剤として  
機充填剤粒子を含む多成分系の複合材  
に属する。

機重合体の価格を低下するために又は  
形品の固さを増すために、あるいはこ  
目的から、重合体に非繊維状の充填剤  
して重合体を増大(extend)すること  
る。しかしながら、かかる充填剤を重  
混合するだけでは極めて弱くかつ脆い  
得られるのが普通である。最近、重合  
クスと充填剤粒子との間に強力な結合  
ようにするならば、強度が向上した複

合材料成形品が得られることが実証された。

更に、有機重合体の成形品の強化及び改質を計  
るために無機充填剤微細粒子を多量に配合するこ  
とは従来望まれていたことである。然しながら、  
従来一般には、液体の中に固体粒子状物質を分散  
させてなる混合物(スラリー)の(見かけ)粘度  
は、混合物中で固体粒子状物質の総体積が占める  
割合、即ち容積について見る濃度(固体容積濃度  
; volume concentration)が低い間は少ししか増  
大しないけれども、或る程度の高い濃度になると  
急激に増大しはじめ、そして、ほぼ20~25%  
(容積)に達する時には粘度は測定できない高さ  
になるから、そのような混合物に流動性をもたせ  
る必要がある限りは固体粒子状物質の配合量に限  
度、すなわち限界濃度があると信じられていた。  
本発明以前には、従来このように信じられていた  
ことは「スラリー輸送システム実用化技術資料集」  
91~103頁、スラリー輸送研究会資料編集委  
員会編(日本技術経済センター、昭和49年10  
月7日発行)に図表データ(91~99頁)で明

ている。この文献によると、固体粒子  
の限り、液体中に固体粒子の懸濁する  
混合物の見かけ粘度は固体容積濃度が  
は粘度増加率が小さいが、該濃度が更  
ると急激に増大して粒子の種類、大き  
によるが目安として23~25%にな  
不能になることが示されている。その  
濃度以上に高い容積の粒子を含む粘度  
混合物は成形に必要な流動性を十分に  
いペースト状であるから、これを、高  
を必要としないような注型法等の成形  
形品にすることができない。

液状の有機単量体中に無機充填剤粒子  
混合物を重合、成形する従来の方法に  
流動性を保有するために、配合される  
粒子の固体容積濃度は上記の限界濃度  
低く、又は低圧成形法では遙るかに低  
た分散液を重合、成形するに止つてい  
、特開昭48-68683号公報には、  
子の分散を改良する技術として、可溶

性ポリマーの増粘効果によつて分散を維持された  
無機充填剤微細粒子の存在下にビニル系単量体と  
いう特定の有機単量体を重合することによつて、  
生成したビニル重合体に無機充填剤を配合されて  
固さが増強されたビニル重合体複合材料の成形品  
を製造することが提案されているが、配合される  
無機充填剤とビニル系単量体との親和性の強弱に  
応じて、使用される無機充填剤の種類が限られる  
こと且つ無機充填剤と単量体との混合物が均一な  
分散を示し、しかも流動性の優れている必要がある  
こと、等の問題から、無機充填剤の配合量に限  
度があり、その配合量の上限は単量体と充填剤と  
の混合物全体の重量に基づいて30%未満(充填  
剤の比重に応じて変わるけれども、固体容積濃度に  
換算すると、ほぼ15%未満)とされている。し  
かも、特開昭48-68683号公報の方法にお  
いては、ビニル系単量体に無機充填剤微細粒子を  
配合した分散液を作り、これを塊状重合して熱可  
塑性樹脂を製造するに当つて、分散が均一で流動  
性の優れた熱可塑性樹脂組成物を製造する目的で、



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**